



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07223372 A**(43) Date of publication of application: **22.08.95**

(51) Int. Cl. **B41M 5/26**
G11B 7/24
G11B 7/24
G11B 7/24
G11B 7/26

(21) Application number: **06135367**(22) Date of filing: **17.06.94**

(30) Priority: **18.06.93 JP 05147843**
29.11.93 JP 05298541

(71) Applicant: **HITACHI LTD**

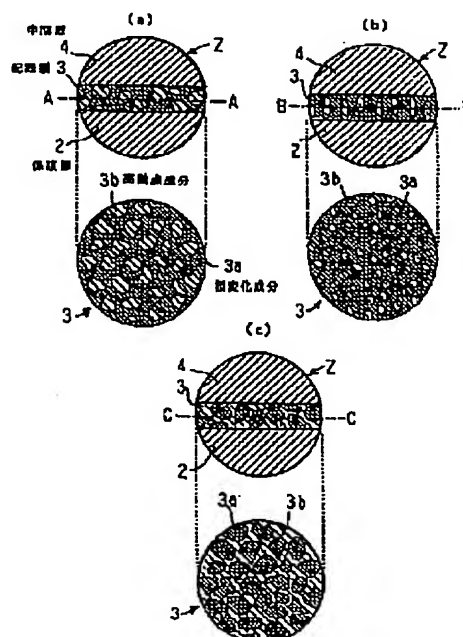
(72) Inventor: **HIROTSUNE AKEMI**
TERAO MOTOYASU
MIYAUCHI YASUSHI

(54) DATA RECORDING MEMBRANE AND MEDIUM**(57) Abstract:**

PURPOSE: To enable many-time rewriting, and super-resolving reading while keeping high recording/reproducing characteristics.

CONSTITUTION: Cr and at least one element X selected from Ag, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, In and a lanthanide element or B are added to an Sb-Te-Ge or Sb-Te-In base phase change type recording membrane 3 or super-resolving reading membrane. A component 3b having an m.p. higher than that of the phase change component 3a is precipitated in the recording membrane 3 or super-resolving reading membrane to prevent the flow/segregation of the membrane at the time of recording/erasure and super-resolving reading.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-223372

(43) 公開日 平成7年(1995)8月22日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 1	7215-5D		
	5 2 1 N	7215-5D		
	5 4 1 Z	7215-5D		
		9121-2H		
			B 4 1 M 5/26	X
審査請求 未請求 請求項の数75 O L (全 51 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-135367

(22) 出願日 平成6年(1994)6月17日

(31) 優先権主張番号 特願平5-147843

(32) 優先日 平5(1993)6月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平5-298541

(32) 優先日 平5(1993)11月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 廣常 朱美

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 寺尾 元康

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 宮内 靖

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

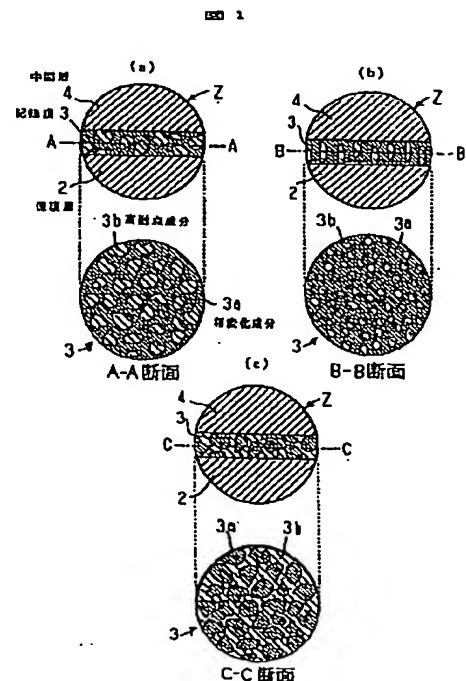
(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

(54) 【発明の名称】 情報記録用薄膜および情報記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 良好な記録・再生特性を保持しながら従来より多数回の書き換えまたは超解像読みだしを可能にする。

【構成】 Sb-Te-Ge系やSb-Te-In系の相変化型の記録膜3または超解像読み出し用薄膜に、Cr、およびAg, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, Inおよびランタノイド元素から選ばれた少なくとも一つの元素XまたはBを添加する。記録膜3中または超解像読み出し用薄膜中に相変化成分3aよりも高融点の成分3bが析出し、記録・消去、超解像読みだし時の膜の流動・偏析を防止する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、

前記情報記録用薄膜の膜厚方向の平均組成が、一般式 $Sb_xTe_yAg_pBqCr$ (1)

で表わされ、

前記AはGeおよびInからなる第1群から選ばれた少なくとも一つの元素、前記Bはランタノイド元素およびAg, Ba, Co, Cr, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti およびVからなる第2群から選ばれた少なくとも一つの元素、前記CはSb, Teおよび前記AおよびBで表わされる元素以外の少なくとも一つの元素を表わし、

前記x, y, p, qおよびrの単位はいずれも原子パーセントで、それぞれ $2 \leq x \leq 41$, $25 \leq y \leq 75$, $0.1 \leq p \leq 60$, $3 \leq q \leq 40$, $0.1 \leq r \leq 30$ の範囲にあることを特徴とする情報記録用薄膜。

【請求項2】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、

前記情報記録用薄膜の膜厚方向の平均組成が、一般式 $Sb_xTe_yAg_pBq$ (2)

で表わされ、

前記AはGeおよびInからなる第1群から選ばれた少なくとも一つの元素、前記Bはランタノイド元素およびAg, Ba, Co, Cr, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti およびVからなる第2群から選ばれた少なくとも一つの元素を表わし、

前記x, y, pおよびqの単位はいずれも原子パーセントで、それぞれ $2 \leq x \leq 41$, $25 \leq y \leq 75$, $0.1 \leq p \leq 60$, $3 \leq q \leq 40$ の範囲にあることを特徴とする情報記録用薄膜。

【請求項3】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、

前記情報記録用薄膜の膜厚方向の平均組成が、一般式 Sb_xTe_yBqCr (3)

で表わされ、

前記Bはランタノイド元素およびAg, Ba, Co, Cr, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti およびVからなる群から選ばれた少なくとも一つの元素、前記CはSb, T

eおよび前記Bで表わされる元素以外の少なくとも一つの元素を表わし、

前記x, y, pおよびqの単位はいずれも原子パーセントで、それぞれ $2 \leq x \leq 41$, $25 \leq y \leq 75$, $3 \leq q \leq 40$, $0.1 \leq r \leq 30$ の範囲にあることを特徴とする情報記録用薄膜。

【請求項4】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、

前記情報記録用薄膜の膜厚方向の平均組成が、一般式 Sb_xTe_yBq (4)

で表わされ、

前記Bはランタノイド元素およびAg, Ba, Co, Cr, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti およびVからなる群から選ばれた少なくとも一つの元素を表わし、

前記x, yおよびqの単位はいずれも原子パーセントで、それぞれ $2 \leq x \leq 41$, $25 \leq y \leq 75$, $3 \leq q \leq 40$ の範囲にあることを特徴とする情報記録用薄膜。

【請求項5】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、

前記情報記録用薄膜の膜厚方向の平均組成が、一般式 $(Ge_aSb_bTe_c)_{1-d}Xd$ (5)

で表わされ、

前記XはCrおよびAg, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, In, W, Znおよびランタノイド元素の少なくとも一つの元素を表わし、それぞれ前記a, b, cおよびdが、それぞれ $0.02 \leq a \leq 0.19$, $0.04 \leq b \leq 0.4$, $0.5 \leq c \leq 0.75$, $0.03 \leq d \leq 0.3$ の範囲にあることを特徴とする情報記録用薄膜。

【請求項6】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、

前記情報記録用薄膜の膜厚方向の平均組成が、一般式 $(Ge_aSb_bTe_c)_{1-d}Xd$ (5)

で表わされ、

前記XはCrおよびAg, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, In, W, Znおよびランタノイド元素の少なくとも一つの元素を表わし、前記a, b, cおよびdが、それぞれ $0.25 \leq a \leq 0.65$, $0 \leq$

$b \leq 0.2$, $0.35 \leq c \leq 0.75$, $0.03 \leq d \leq 0.3$ の範囲にあることを特徴とする情報記録用薄膜。

【請求項 7】前記 B および X の少なくとも一方が膜厚方向において濃度勾配を有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 8】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、その析出物が前記 B および X の少なくとも一方で表わされる元素を含んでいる請求項 1～6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 9】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の少なくとも一部分が、当該薄膜の光入射側に非連続膜状に平均膜厚 1～10 nm の範囲で存在することを特徴とする請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 10】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の構成元素の原子数の和が、当該薄膜の構成元素の全原子数の和に対して 10～50% の範囲にある請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 11】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分含有量が膜厚方向において変化することを特徴とする請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 12】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、当該薄膜の平均組成を、元素単体または化合物組成の低融点成分 L と元素単体または化合物組成の高融点成分 H により

$$L_j H_k \quad (6)$$

の式で表した時、 $20 \leq k / (j + k) \leq 40$

(7) である組成を基準組成とし、上記情報記録用薄膜を構成する各元素の膜中での含有量は前記式で決まる値 ± 10 原子% の範囲内にあることを特徴とする請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 13】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の融点が 780°C 以上である請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 14】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の融点と当該薄膜の残成分の融点との差が 150°C 以上である請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 15】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の析出物が、当該薄膜の内部に粒状または柱状に分布している請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

報記録用薄膜。

【請求項 16】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の析出物の当該薄膜の膜面方向での最大外寸法が 5 nm 以上、50 nm 以下である請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 17】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の析出物が、当該薄膜の両方の界面からその膜厚方向に柱状に延びており、析出物の膜厚方向の長さが 5 nm 以上で、当該薄膜の膜厚の $(1/2)$ 以下である請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 18】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の析出物が、当該薄膜の一方の界面からその膜厚方向に柱状に延びており、前記析出物の膜厚方向の長さが 10 nm 以上で、当該薄膜の膜厚以下である請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 19】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の析出物の膜厚方向の長さが 10 nm 以上で、当該薄膜の膜厚以下である請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 20】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、隣接する 2 つの前記高融点成分の析出物の中心間を結ぶ直線が、当該薄膜の膜面方向でそれら析出物の間の領域を通る長さが 20 nm 以上、90 nm 以下である請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 21】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる多孔質の析出物を含んでおり、当該残成分が前記多孔質析出物の孔内に分布している請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 22】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の多孔質状析出物の孔の当該薄膜の膜面方向での最大孔寸法が 80 nm 以下であり、隣接する 2 つの前記孔の間の領域の当該薄膜の膜面方向での最大壁厚さが 20 nm 以下である請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 23】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、当該薄膜の残成分の融点が 650°C 以下である請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 24】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、当該薄膜の残成分の融点が 250°C 以下である請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 25】当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、当該薄膜の複素屈折率の実数部および虚数部の少なくとも一方が、光の照射によって照射前のそれに対して 20%以上変化する請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 26】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、その析出物が当該薄膜の残成分からなる領域内に分布していることを特徴とする情報記録用薄膜。

【請求項 27】前記高融点成分の析出物の当該薄膜の膜面方向での最大外寸法が 5 nm 以上、50 nm 以下である請求項 26 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 28】前記高融点成分の析出物が、当該薄膜の両方の界面からその膜厚方向に柱状に延びており、前記析出物の膜厚方向の長さが 5 nm 以上で、当該薄膜の膜厚の (1/2) 以下である請求項 26 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 29】前記高融点成分の析出物が、当該薄膜の一方の界面からその膜厚方向に柱状に延びており、前記析出物の膜厚方向の長さが 10 nm 以上で、当該薄膜の膜厚以下である請求項 26 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 30】前記高融点成分の析出物の膜厚方向の長さが 10 nm 以上で、当該薄膜の膜厚以下である請求項 26 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 31】隣接する 2 つの前記高融点成分の析出物の中心間を結ぶ直線が、当該薄膜の膜面方向でそれら析出物の間の領域を通る長さが 20 nm 以上、90 nm 以下である請求項 26 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 32】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる多孔質の析出物を含んでおり、当該薄膜の残成分が前記多孔質析出物の孔内に分布していることを特徴とする情報記録用薄膜。

【請求項 33】前記高融点成分の多孔質状析出物の孔の当該薄膜の膜面方向での最大内寸法が 80 nm 以下であり、隣接する 2 つの前記孔の間の領域の当該薄膜の膜面方向での最大壁厚さが 20 nm 以下である請求項 32 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 34】当該薄膜の残成分の融点が 650°C 以下である請求項 26 または 32 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 35】当該薄膜の残成分の融点が 250°C 以下である請求項 26 または 32 に記載の情報記録用薄

膜。

【請求項 36】当該薄膜の複素屈折率の実数部および虚数部の少なくとも一方が、光の照射によって照射前のそれに対して 20%以上変化する請求項 26 または 32 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 37】前記高融点成分の構成元素の原子数の和が、当該薄膜の全原子数の和に対して 10~50%の範囲にある請求項 26 または 32 に記載の情報記録用薄膜。

10 【請求項 38】平均組成を、元素単体または化合物組成の低融点成分 L と元素単体または化合物組成の高融点成分 H により

$$L_j H_k \quad (6)$$

の式で表した時、 $20 \leq k / (j + k) \leq 40$ (7)

である組成を基準組成とし、上記情報記録用薄膜を構成する各元素の膜中での含有量は前記式で決まる値 ± 10 原子%の範囲内にあることを特徴とする請求項 26 または 32 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 39】前記高融点成分の融点が 780°C 以上である請求項 26 または 32 に記載の情報記録用薄膜。

20 【請求項 40】前記高融点成分の融点と当該薄膜の残成分の融点との差が 150°C 以上である請求項 26 または 32 に記載の情報記録用薄膜。

【請求項 41】前記 B および X の少なくとも一方で表わされる元素が Cr である請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 42】前記 B および X の少なくとも一方で表わされる元素が Mo および Si, Pt, Co, Mn, W である請求項 1, 2, 5 および 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

30 【請求項 43】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜の製造方法であって、

基板上に直接または保護層を介して薄膜を形成する工程と、前記薄膜にエネルギービームを照射して前記薄膜中に高融点成分を生成または成長させる工程とを備えてなることを特徴とする情報記録用薄膜の製造方法。

40 【請求項 44】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜の製造方法であって、

基板上に直接または保護層を介して高融点成分の材料あるいは高融点成分の組成に近い組成を持つ材料を被着させて島状の種結晶を形成する工程と、

前記種結晶の上に前記高融点成分と前記残成分とを含む材料を被着させ、前記高融点成分を選択的に前記種結晶上に成長させると共に、それら種結晶の間を埋めるように前記残成分を成長させる工程とを備えてなることを特

7

徴とする情報記録用薄膜の製造方法。

【請求項 4 5】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記録用薄膜の製造方法であって、

基板上に直接または保護層を介して相変成分と高融点成分より成る膜の形成時に高融点成分の含有量を膜厚方向に変化させる工程とを備えてることを特徴とする情報記録用薄膜の製造方法。

【請求項 4 6】請求項 1～6、26 および 32 のいずれかに記載の情報記録用薄膜を記録層として備えた情報記録媒体。

【請求項 4 7】請求項 1～6、26 および 32 のいずれかに記載の情報記録用薄膜を超解像読み出し用のマスク層として備えた情報記録媒体。

【請求項 4 8】請求項 1～6、26 および 32 のいずれかに記載の情報記録用薄膜を超解像読み出し用の反射層として備えた情報記録媒体。

【請求項 4 9】前記高融点成分の析出後の前記残成分の融点が 650°C 以下である請求項 1～6、26 および 32 のいずれかに記載の情報記録用薄膜を備えた情報記録媒体。

【請求項 5 0】前記反射層の反射率が 60% 以上である請求項 1～6、26 および 32 のいずれかに記載の情報記録用薄膜を備えた情報記録媒体。

【請求項 5 1】請求項 1～6、26 および 32 のいずれかに記載の情報記録用薄膜を記録層または超解像読み出し用のマスク層として備え、かつ反射層側に Si を含む層と記録膜側に ZnS を主成分とする層の 2 層構造の中間層を備えた情報記録媒体。

【請求項 5 2】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記録用薄膜を記録層または超解像読み出し用のマスク層として備え、かつ Si- Sn 、Si- Ge 、Si- In 化合物の少なくとも 1 つ、またはこれに近い組成である反射層を備えた情報記録媒体。

【請求項 5 3】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記録用薄膜を記録層または超解像読み出し用のマスク層として備え、かつ反射層の膜厚が、150nm 以上 300nm 以下である特徴を持つ情報記録媒体。

【請求項 5 4】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記録用薄膜を記録層または超解像読み出し用のマスク層として備え、かつ光入射側に SiO_2 層と記録膜側に ZnS-SiO₂ 層の 2 層構造の保護層を備えた情報記録媒体。

【請求項 5 5】基板上に直接もしくは保護層を介して形

8

成され読み出し用ビームの照射を受けて超解像効果を生ずる超解像読み出し用薄膜であって、少なくとも相変成分及び該相変成分より融点が高い高融点成分を含み、高融点成分は析出していることを特徴とする超解像読み出し用薄膜。

【請求項 5 6】前記高融点成分は柱状または塊状析出物として析出していることを特徴とする請求項 5 5 記載の超解像読み出し用薄膜。

【請求項 5 7】前記高融点成分は多孔質状析出物として析出していることを特徴とする請求項 5 5 記載の超解像読み出し用薄膜。

【請求項 5 8】基板上に直接もしくは保護層を介して形成され読み出し用ビームの照射を受けて超解像効果を生ずる超解像読み出し用薄膜であって、平均組成が一般式 $\text{D}_e\text{E}_f\text{F}_g$

で表され、前記 D は Sn, Pb, Bi, Zn, Ga, In から選ばれた少なくとも 1 つの元素、前記 E は As, B, C, N, O, S, Se, Si, Te, Ag, Al, Au, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ge, Hf, Hg, Ir, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Os, Pd, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Sr, Ta, Ti, V, W, Y, Zr より成る群より選ばれた少なくとも 1 つの元素、前記 F は前記 D 及び前記 E で表される以外の少なくとも 1 つの元素を表し、前記 e, f 及び g の単位はいずれも原子パーセントで、それぞれ $30 \leq e \leq 95$ 、 $5 \leq f \leq 50$ 、 $0 \leq g \leq 20$ の範囲にあることを特徴とする請求項 5 5 記載の超解像読み出し用薄膜。

【請求項 5 9】平均組成を、元素単体または化合物組成の低融点成分 L と元素単体または化合物組成の高融点成分 H により

L_jH_k (6)

の式で表した時、 $20 \leq k/(j+k) \leq 40$ (7)

である組成を基準組成とし、各元素の膜中での含有量は前記式で決まる値 ± 10 原子% の範囲内にあることを特徴とする請求項 5 5 に記載の超解像読み出し用薄膜。

【請求項 6 0】低融点成分と高融点成分がいずれも金属または半金属元素を 50 原子% 以上含むことを特徴とする請求項 5 5 に記載の超解像読み出し用薄膜。

【請求項 6 1】凹凸によって情報が記録された透明基板上に請求項 5 5 に記載された超解像読み出し用薄膜を設け、その上に反射層を設けたことを特徴とする情報記録媒体。

【請求項 6 2】凹凸によって情報が記録された透明基板と請求項 5 5 に記載された超解像読み出し用薄膜の間に保護層が設けられていることを特徴とする情報記録媒体。

【請求項 6 3】請求項 5 5 に記載された超解像読み出し用薄膜と反射層の間に中間層が設けられていることを特徴とする情報記録媒体。

【請求項 6 4】透明基板上に請求項 5 5 に記載された超解像読み出し用薄膜を設け、その上に情報記録膜を設け、さらにその上に反射層を設けたことを特徴とする情報記録媒体。

【請求項 6 5】透明基板と請求項 5 5 に記載された超解像読み出し用薄膜の間に保護層が設けられていることを特徴とする情報記録媒体。

【請求項 6 6】請求項 5 5 に記載された超解像読み出し用薄膜と情報記録膜の間、及び情報記録膜と反射層の間の少なくとも一方に中間層が設けられていることを特徴とする情報記録媒体。

【請求項 6 7】請求項 5 5 に記載された超解像読み出し用薄膜を備えた情報記録媒体と、前記情報記録媒体にレ*
かつ、 $0.3 \leq x/T \leq 0.5$
を満たすことを特徴とする超解像読み出し用装置。

【請求項 6 9】請求項 5 5 に記載の超解像読み出し用薄膜を備えた情報記録媒体と、前記情報記録媒体にレーザー光を照射して反射光を検出する光ヘッドとを備える超解像読み出し用装置において、レーザー光の出力を超解像読み出し用薄膜の最高温度となる領域でも膜全体は融解しない出力に設定する手段を有することを特徴とする超解像読み出し用装置。

【請求項 7 0】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、当該薄膜を有する情報記録用媒体を用いる情報の記録再生装置または媒体初期結晶化用装置においてレーザー光を繰り返し照射することにより、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分が析出し、その析出物が当該薄膜の残成分からなる領域内に分布することを特徴とする情報記録用薄膜。

【請求項 7 1】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜を有する情報記録用媒体を用いる情報の記録再生方法または媒体初期結晶化用方法においてレーザー光を繰り返し照射することにより、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分が析出し、その析出物が当該薄膜の残成分からなる領域内に分布させることを特徴とする情報の記録再生方法。

【請求項 7 2】当該薄膜において、当該薄膜を有する情報記録用媒体を用いる情報の記録再生装置または媒体初期結晶化用装置においてレーザー光を繰り返し照射することにより、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分が析出し、その析出物が当該薄膜の残成分からなる領域内に分布し、その析出物が前記 B および X の少なくとも一方で表わされる元素を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜。

【請求項 7 3】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配

*ーザ光を照射して反射光を検出する光ヘッドとを備える超解像読み出し用装置において、超解像読み出し時の反射光の強度分布の乱れを検出する手段と、上記乱れの大きさに応じてレーザーパワーを調節する手段を有することを特徴とする超解像読み出し用装置。

【請求項 6 8】請求項 5 5 に記載の超解像読み出し用薄膜を備えた情報記録媒体と、前記情報記録媒体にレーザー光を照射して反射光を検出する光ヘッドとを備える超解像読み出し用装置において、
10 前記レーザー光はパルス光であり、レーザーパルスの周期 T、線速 v、スポット径 (λ/NA)、パルス幅 x の関係が

$$0.4 \lambda/NA \leq vT \leq 1.5 \lambda/NA \quad (9)$$

(10)

列変化によって情報を記録・再生する情報記録用媒体の製造方法であって、基板上に保護層、記録膜または超解像読みだし膜、中間層、反射層を形成する工程と、これに別の基板または同様にして前記各層を形成した別の基板を貼り合わせる工程と前記媒体にエネルギービームを
20 照射して前記薄膜中に高融点成分を生成または成長させる工程とを備えてなることを特徴とする情報記録用媒体の製造方法。

【請求項 7 4】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用媒体の製造方法であって、基板上に保護層を形成する工程と高融点成分の材料あるいは高融点成分の組成に近い組成を持つ材料を被着させて島状の種結晶を形成する工程と、
30 前記種結晶の上に前記高融点成分と前記残成分とを含む材料を被着させ、前記高融点成分を選択的に前記種結晶上に成長させると共に、それら種結晶の間を埋めるように前記残成分を成長させる工程と中間層、反射層を形成する工程と、これに別の基板または同様にして前記各層を形成した別の基板を貼り合わせる工程と備えてなることを特徴とする情報記録用媒体の製造方法。

【請求項 7 5】基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記録用媒体の製造方法であって、基板上に保護層を形成する工程と、相変化成分と高融点成分より成る膜の形成を行ないつつ高融点成分の含有量を膜厚方向に変化させる工程と、中間層、反射層を形成する工程と、これに別の基板または同様にして前記各層を形成した別の基板を貼り合わせる工程を備えてなることを特徴とする情報記録用媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、情報記録用薄膜およびその製造方法ならびに情報記録媒体に関し、さらに詳しく言えば、例えば映像や音声などのアナログ信号を F

11

M変調して得た情報や、電子計算機のデータやファクシミリ信号やデジタル・オーディオ信号などのデジタル情報をレーザ光、電子線等のエネルギービームによってリアルタイムで記録・再生することができる情報記録用薄膜または超解像読み出し用薄膜、およびその製造方法ならびに、その情報記録用薄膜または超解像読み出し用薄膜を用いた情報記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】レーザ光を照射して薄膜（記録膜）に情報を記録する原理は種々知られているが、そのうちで膜材料の相転移（相変化とも呼ばれる）やフォトダークニングなど、レーザ光の照射による原子配列変化を利用するものは、薄膜の変形をほとんど伴わないため、2枚のディスク部材を直接貼り合わせて両面ディスク構造の情報記録媒体が得られるという長所を持つ。また、GeSbTe系やInSbTe系の記録膜では、情報の書き換えを行なうことができる利点がある。

【0003】しかし、この種の記録膜では、ビットポジション記録においては 10^5 回、ビットエッジ記録においては 10^4 回を超える多数回の書き換えを行なうと、記録膜の流動により書き換え特性が低下するため、記録膜の流動を防止する方法が研究されている。記録膜の流動は、記録時のレーザ照射により、記録膜が流動し、保護層や中間層の熱膨張による変形により、記録膜が少しずつ押されて生じる。

【0004】例えば、特開平4-228127号公報には、記録膜のマイクロセル化により流動を防止する方法が開示され、文献 T. Ohta et al. "Optical Data Storage" 89 Proc. SPIE, 1078, 27 (1989) には、記録膜を薄くして熱容量を下げ且つ隣接する層との付着力の影響が大きくなるのを利用して記録膜の流動を防止する方法が開示されている。

【0005】映像信号や音声信号などをFM変調したアナログ情報信号や、電子計算機のデータ、ファクシミリ信号、デジタルオーディオ信号などのデジタル情報信号を基板表面に凹凸として転写した光ディスクや、レーザ光、電子線等の記録用ビームによって信号やデータをリアルタイムで記録することが可能な情報の記録用薄膜等を有する光ディスクにおいては、信号再生分解能は、ほとんど再生光学系の光源の波長 λ と対物レンズの開口数NAで決まり、記録マーク周期 $2NA/\lambda$ が読み取り限界である。

【0006】高記録密度化のための手法としては、相変化により反射率が変化する媒体を用いて凹凸で記録されたデータを再生する方法が特開平3-292632号公報に記載され、また、相変化記録膜に記録されたデータを高密度再生するための溶融マスク層を持つ媒体が特開平5-73961号公報に記載されている。

【0007】なお、本明細書では、結晶-非晶質間の相変化ばかりでなく、融解（液相への変化）と再結晶化、

12

結晶状態-結晶状態間の相変化も含むものとして「相変化」という用語を使用する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の記録膜はいずれも、書き換え可能な相転移型の記録膜として用いる場合、①書き換え可能回数が十分でない、②書き換え可能回数を多くすると結晶化速度が遅くなる、③書き換え可能回数を多くすると再生信号強度が十分でなくなる、などの問題を有している。

10 【0009】そこで、この発明の目的は、良好な記録・再生特性を保持しながら従来より多数回の書き換えが可能である情報記録用薄膜およびその製造方法ならびにその薄膜を用いた情報記録媒体を提供することにある。

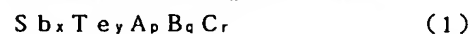
【0010】また、特開平3-292632号公報に記載の方法は、 Sb_2Se_3 膜を用い、読み出し光の走査スポット内で部分的に相変化させて反射率を変え、高反射率領域内のみの位相ビットを読みだす。この方法では、上記の膜の融点が高温のため、レーザの照射パワーが高く、位相ビットで情報を記録した光ディスク以外の相変化型光ディスク、光磁気ディスクなどに適用できない。さらに、多数回の読み出しを繰り返すと膜の流動、偏析が少しずつ生じ、超解像読み出し可能回数が少ない、などの欠点がある。また、特開平5-73961号公報に記載の媒体は、溶融マスク層を用い、読み出し光の走査スポット内で部分的に溶融して反射率を変え、見かけ上スポットサイズを小さくする。この媒体では、融点が高い溶融マスク層を用いており、粘度が低いため、多数回の読み出しを繰り返すと膜の流動、偏析が少しずつ生じ、超解像読み出し可能回数が少ない、などの欠点がある。

30 【0011】そこで、この発明の他の目的は、上記した従来技術の欠点を解消し、映像信号や音声信号などのアナログ情報信号や、電子計算機のデータ、ファクシミリ信号、デジタルオーディオ信号などのデジタル情報信号が凹凸により記録された光ディスクや相変化型光ディスク、光磁気ディスクなどに適用でき、流動、偏析を防止することにより、超解像読み出し可能回数を増大した超解像読み出し用薄膜を提供することにある。

【0012】

40 【課題を解決するための手段】

(1) この発明の第1の情報記録用薄膜は、基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、前記情報記録用薄膜の膜厚方向の平均組成が、一般式



で表わされ、前記AはGeおよびInからなる第1群から選ばれた少なくとも一つの元素、前記Bはランタノイド元素(La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびL

13

u) および Ag, Ba, Co, Cr, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti および V からなる第2群から選ばれた少なくとも一つの元素、前記 C は Sb, Te および前記 A および B で表わされる元素以外の少なくとも一つの元素を表わし、前記 x, y, p, q および r の単位はいずれも原子パーセントで、それぞれ $2 \leq x \leq 41$, $25 \leq y \leq 75$, $0.1 \leq p \leq 60$, $3 \leq q \leq 40$, $0.1 \leq r \leq 30$ の範囲にあることを特徴とする。

【0013】(2) この発明の第2の情報記録用薄膜は、基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、前記情報記録用薄膜の膜厚方向の平均組成が、一般式 Sb_xTe_yApBq (2)

で表わされ、前記 A は Ge および In からなる第1群から選ばれた少なくとも一つの元素、前記 B はランタノイド元素および Ag, Ba, Co, Cr, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti および V からなる第2群から選ばれた少なくとも一つの元素を表わし、前記 x, y, d および e の単位はいずれも原子パーセントで、それぞれ $2 \leq x \leq 41$, $25 \leq y \leq 75$, $0.1 \leq p \leq 60$, $3 \leq q \leq 40$ の範囲にあることを特徴とする。

【0014】これは、前記第1の情報記録用薄膜の前記 C で表わされる元素を除いたものに相当する。

【0015】(3) この発明の第3の情報記録用薄膜は、基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、前記情報記録用薄膜の膜厚方向の平均組成が、一般式 Sb_xTe_yBqCr (3)

で表わされ、前記 B はランタノイド元素および Ag, Ba, Co, Cr, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti および V からなる群から選ばれた少なくとも一つの元素、前記 C は Sb, Te および前記 B で表わされる元素以外の少なくとも一つの元素を表わし、前記 x, y, e および f の単位はいずれも原子パーセントで、それぞれ $2 \leq x \leq 41$, $25 \leq y \leq 75$, $3 \leq q \leq 40$, $0.1 \leq r \leq 30$ の範囲にあることを特徴とする。

【0016】これは、前記第1の情報記録用薄膜の前記 A で表わされる元素を除いたものに相当する。

【0017】(4) この発明の第4の情報記録用薄膜は、基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、前

14

記情報記録用薄膜の膜厚方向の平均組成が、一般式 Sb_xTe_yBa (4)

で表わされ、前記 B はランタノイド元素および Ag, Ba, Co, Cr, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti および V からなる群から選ばれた少なくとも一つの元素を表わし、前記 x, y および e の単位はいずれも原子パーセントで、それぞれ $2 \leq x \leq 41$, $25 \leq y \leq 75$, $3 \leq q \leq 40$ の範囲にあることを特徴とする。

【0018】これは、前記第1の情報記録用薄膜の前記 A および C で表わされる元素を除いたものに相当する。

【0019】(5) この発明の情報記録用薄膜は、基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、前記情報記録用薄膜の平均組成が、一般式

$(Ge_aSb_bTe_c)_{1-d}Xd$ (5)

で表わされ、前記 X は Cr および Ag, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, In およびランタノイド元素からなる少なくとも一つの元素を表わし、前記 a, b, c および d が、それぞれ $0.02 \leq a \leq 0.19$, $0.04 \leq b \leq 0.4$, $0.5 \leq c \leq 0.75$, $0.03 \leq d \leq 0.3$ の範囲にあることを特徴とする。

【0020】(6) この発明の情報記録用薄膜は、基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、前記情報記録用薄膜の平均組成が、一般式

$(Ge_aSb_bTe_c)_{1-d}Xd$ (5)

で表わされ、前記 X は Cr および Ag, Ba, Co, Ni, Pt, Si, Sr, Au, Cd, Cu, Li, Mo, Mn, Zn, Al, Fe, Pb, Na, Cs, Ga, Pd, Bi, Sn, Ti, V, In およびランタノイド元素からなる少なくとも一つの元素を表わし、前記 a, b, c および d が、それぞれ $0.25 \leq a \leq 0.65$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0.35 \leq c \leq 0.75$, $0.03 \leq d \leq 0.3$ の範囲にあることを特徴とする。

【0021】(7) 前記 1~6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、前記 B または X が膜厚方向において濃度勾配を有することを特徴とする。

【0022】(8) 前記 1~6 のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、その析出物が前記 B または前記 X で表わされる元素を含んでいることを特徴とする。

【0023】(9) 前記 2, 5 および 6 のいずれかに記

15

載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の少なくとも一部分が、当該薄膜の光入射側に非連続膜状に平均膜厚1~10nmの範囲で存在することを特徴とする。

【0024】(10) 前記2, 5および6のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の構成元素の原子数の和が、当該薄膜の構成元素の全原子数の和に対して10~50%の範囲にあることを特徴とする。

【0025】(11) 前記2, 5および6のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分含有量が膜厚方向において変化することを特徴とする。

【0026】(12) 前記2, 5および6のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、当該薄膜の平均組成を元素単体または化合物組成の低融点成分Lと元素単体または化合物組成の高融点成分Hにより

$$L_j H_k \quad (6)$$

の式で表した時、 $20 \leq k / (j + k) \leq 40$ (7)

である組成を基準組成とし、各元素の膜中での含有量は前記式で決まる値 ± 10 原子%の範囲内にあることを特徴とする。

【0027】(13) 前記2, 5および6のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の融点が780°C以上であることを特徴とする。

【0028】(14) 前記2, 5および6のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の融点と当該薄膜の残成分の融点との差が150°C以上であることを特徴とする。

【0029】(15) 前記2, 5および6のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の析出物が、当該薄膜の内部に粒状または柱状に分布していることを特徴とする。

【0030】(16) 前記2, 5および6のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の析出物の当該薄膜の膜面方向での最大外寸法が5nm以上、50nm以下であることを特徴とする。

【0031】(17) 前記2, 5および6のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より

16

相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の析出物が、当該薄膜の両方の界面からその膜厚方向に柱状に延びており、析出物の膜厚方向の長さが5nm以上で、当該薄膜の膜厚の(1/2)以下であることを特徴とする。

【0032】(18) 前記2, 5および6のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の析出物が、当該薄膜の一方の界面からその膜厚方向に柱状に延びており、析出物の膜厚方向の長さが10nm以上で、当該薄膜の膜厚以下である請求項9または10に記載の情報記録用薄膜。

【0033】(19) 前記2, 5および6のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、高融点成分の析出物の膜厚方向の長さが10nm以上で、当該薄膜の膜厚以下であることを特徴とする。

【0034】(20) 前記2, 5および6のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、隣接する2つの高融点成分の析出物の中心間を結ぶ直線が、当該薄膜の膜面方向でそれら析出物の間の領域を通る長さが15nm以上、70nm以下であることを特徴とする。

【0035】(21) 前記2, 5および6のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる多孔質の析出物を含んでおり、当該残成分が前記多孔質析出物の孔内に分布していることを特徴とする。

【0036】(22) 前記2, 5および6のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる多孔質の析出物を含んでおり、高融点成分の多孔質析出物の孔の当該薄膜の膜面方向での最大孔寸法が80nm以下であり、隣接する2つの前記孔の間の領域の当該薄膜の膜面方向での最大壁厚さが20nm以下であることを特徴とする。

【0037】(23) 前記2, 5および6のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、当該薄膜の残成分の融点が650°C以下であることを特徴とする。

【0038】(24) 前記2, 5および6のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、当該薄膜の残成分の融点が250°C以下であることを特徴とする。

【0039】(25) 前記2, 5および6のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んで

おり、当該薄膜の複素屈折率の実数部および虚数部の少なくとも一方が、光の照射によって照射前のそれに対して20%以上変化することを特徴とする。

【0040】(26) 基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、その析出物が当該薄膜の残成分からなる領域内に分布していることを特徴とする。

【0041】(27) 前記26に記載の情報記録用薄膜において、前記高融点成分の析出物の当該薄膜の膜面方向での最大外寸法が5nm以上、50nm以下であることを特徴とする。

【0042】(28) 前記26に記載の情報記録用薄膜において、前記高融点成分の析出物が、当該薄膜の両方の界面からその膜厚方向に柱状に延びており、前記析出物の膜厚方向の長さが5nm以上で、当該薄膜の膜厚の(1/2)以下であることを特徴とする。

【0043】(29) 前記26に記載の情報記録用薄膜において、前記高融点成分の析出物が、当該薄膜の一方の界面からその膜厚方向に柱状に延びており、前記析出物の膜厚方向の長さが10nm以上で、当該薄膜の膜厚以下であることを特徴とする。

【0044】(30) 前記26に記載の情報記録用薄膜において、前記高融点成分の析出物の膜厚方向の長さが10nm以上で、当該薄膜の膜厚以下であることを特徴とする。

【0045】(31) 前記26に記載の情報記録用薄膜において、隣接する2つの前記高融点成分の析出物の中心間を結ぶ直線が、当該薄膜の膜面方向でそれら析出物の間の領域を通る長さが15nm以上、70nm以下であることを特徴とする。

【0046】(32) 基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる多孔質の析出物を含んでおり、当該薄膜の残成分が前記多孔質析出物の孔内に分布していることを特徴とする情報記録用薄膜。

【0047】(33) 前記32に記載の情報記録用薄膜において、前記高融点成分の多孔質状析出物の孔の当該薄膜の膜面方向での最大内寸法が80nm以下であり、隣接する2つの前記孔の間の領域の当該薄膜の膜面方向での最大壁厚が20nm以下であることを特徴とする。

【0048】(34) 前記26または32に記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分の融点が650°C以下であることを特徴とする。

【0049】(35) 前記32または32に記載の情報

記録用薄膜において、当該薄膜の残成分の融点が250°C以下であることを特徴とする。

【0050】(36) 前記26または32のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の複素屈折率の実数部および虚数部の少なくとも一方が、光の照射によって照射前のそれに対して20%以上変化することを特徴とする。

【0051】(37) 前記26または32のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、前記高融点成分の構成元素の原子数の和が、当該薄膜の全原子数の和に対して10~50%の範囲にあることを特徴とする。

【0052】(38) 前記26または32のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、平均組成を元素単体または化合物組成の低融点成分Lと元素単体または化合物組成の高融点成分Hにより

$L_j H_k$ (6)

の式で表した時、 $20 \leq k / (j + k) \leq 40$ (7)

である組成を基準組成とし、各元素の膜中での含有量は前記式で決まる値 ± 10 原子%の範囲内にあることを特徴とする。

【0053】(39) 前記26または32のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、前記高融点成分の融点が780°C以上であることを特徴とする。

【0054】(40) 前記26または32のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、前記高融点成分の融点と当該薄膜の残成分の融点との差が150°C以上であることを特徴とする。

【0055】(41) 前記2、5および6のいずれかに記載の情報記録用薄膜において、当該薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分からなる析出物を含んでおり、前記Bまたは前記Xで表わされる元素がMoおよびSi, Pt, Co, Mn, Wであることが好ましく、Crであることが特に好ましい。

【0056】(42) 基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜の製造方法において、基板上に直接または保護層を介して薄膜を形成する工程と、前記薄膜にエネルギービームを照射して前記薄膜中に高融点成分を生成または成長させる工程とを備えてなることを特徴とする。

【0057】(43) 基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜の製造方法において、基板上に直接または保護層を介して高融点成分の材料あるいは高融点成分の組成に近い組成を持つ材料を被着させて島状の種結晶を形成する工程と、前記種結晶の上に前記高融点成分と前記残成分を含む材料を被着させ、前記高融点成分を選択的に前記種結晶上に成長させると共に、それら種結晶の間を埋めるように前記残成分を成長させる工程とを備えてなる

ことを特徴とする。

【0058】前記島状の種結晶を形成するための膜の平均膜厚は、1nm以上、10nm以下が好ましい。1nm未満であると高融点成分を成長させる効果が小さく、10nmを越えるとノイズ増大の原因となる。

【0059】この方法では、高融点成分は情報記録用薄膜の片側の界面からその内部に向かって成長しやすい。

【0060】前記第1および第2の情報記録用薄膜の製造方法では、成膜するのに真空蒸着、ガス中蒸着、スパッタリング、イオンビーム蒸着、イオンプレーティング、電子ビーム蒸着など、公知の方法を用いることができるが、スパッタリングを用いるのが好ましい。

【0061】スパッタリングの場合、記録用薄膜の組成のターゲットによってスパッタする方法では、膜中での均一性が良くノイズを低くすることができる。一方、高融点成分の組成のターゲットと残成分の組成のターゲットによる回転同時スパッタ法では、高融点成分の析出を早めることができ、書き換え可能回数を延ばすのに有効である。

【0062】(44)基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記録用薄膜の製造方法において、基板上に直接または保護層を介して相変成分と高融点成分より成る膜の形成時に高融点成分の含有量を膜厚方向に変化させる工程を備えていることを特徴とする。

【0063】(45)前記1～6、26および32のいずれかに記載の情報記録用薄膜を記録層として備えた情報記録媒体であることを特徴とする。

【0064】(46)前記1～6、26および32のいずれかに記載の情報記録用薄膜を超解像読出し用のマスク層として備えた情報記録媒体であることを特徴とする。

【0065】(47)前記1～6、26および32のいずれかに記載の情報記録用薄膜を超解像読出し用の反射層として備えた情報記録媒体であることを特徴とする。

【0066】(48)前記高融点成分の析出後の前記残成分の融点が650°C以下である、前記1～6、26および32のいずれかに記載の情報記録媒体を備えた情報記録媒体であることを特徴とする。

【0067】(49)前記1～6、26および32のいずれか47または48に記載の情報記録用薄膜を超解像読出し用の反射層として備えた情報記録媒体において、前記反射層の反射率が60%以上であることを特徴とする。

【0068】(50)基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記録媒体において、前記1～6、26および32のいずれかに記載の情報記録用薄膜を記録層または超解像読出し

用のマスク層として備え、かつ反射層側にSiO₂層と記録膜側にZnS-SiO₂層の2層構造の中間層を備えることを特徴とする。

【0069】(51)基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記録媒体において、基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記録用薄膜を記録層または超解像読出し用のマスク層として備え、かつSi-Sn、Si-Ge、Si-In化合物の少なくとも1つ、またはこれに近い組成である反射層を備えることを特徴とする。

【0070】(52)基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記録媒体において、基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記録用薄膜を記録層または超解像読出し用のマスク層として備え、かつ反射層の膜厚が、150nm以上300nm以下である特徴を持つ。

【0071】(53)基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記録媒体において、基板上に直接または保護層を介して形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記録用薄膜を記録層または超解像読出し用のマスク層として備え、かつ光入射側にSiO₂層と記録膜側にZnS-SiO₂層の2層構造の保護層を備えることを特徴とする。

【0072】(54)保護層2および中間層4の材料は、ZnS-SiO₂、Si-N系材料、Si-O-N系材料、SiO₂、SiO、Ta₂O₅、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、CeO、La₂O₃、In₂O₃、GeO、GeO₂、PbO、SnO、SnO₂、Bi₂O₃、TeO₂WO₂、WO₃、Sc₂O₃、ZrO₂などの酸化物、Ta₃N、Al₃N、Si₃N₄、Al-Si-N系材料(例えばAlSiN₂)などの窒化物、ZnS、Sb₂S₃、CdS、In₂S₃、Ga₂S₃、GeS、SnS₂、PbS、Bi₂S₃、などの硫化物、SnSe₂、Sb₂Se₃、CdSe、ZnSe、In₂Se₃、Ga₂Se₃、GeSe、GeSe₂、SnSe、PbSe、Bi₂Se₃などのセレン化物、CeF₃、MgF₂、CaF₂などの弗化物、あるいはSi、Ge、TiB₂、B₄C、B、C、または、上記の材料に近い組成のものを用いるのが好ましい。また、これらの混合材料の層やこれらの多重層でもよい。

【0073】多重層の場合、ZnSを70mol%以上含

21

む材料、例えばZnS-SiO₂と、Si、Geのうちの少なくとも一者を70原子%以上含む材料、例えばSi、あるいはSiの酸化物、例えばSiO₂との2層膜が好ましい。この場合、記録感度低下を防ぐため、ZnS-SiO₂層の方を記録膜側に設け、その厚さを3nm以上とする。また、SiO₂層の低熱膨張係数による記録膜流動抑制効果を発揮させるために、厚さ10nm以下が好ましい。この2層膜は保護層2の代わりに設けると好ましいが、中間層4の代わりに設けてもよい。保護層2の代わりとしてはSiO₂層の厚さが50nm以上250nm以下が好ましい。中間層の代わりに2層膜を設ける場合は、SiO₂層の膜厚は10nm以上80nm以下が好ましい。これらの2層膜を設けることは、本発明の記録膜を用いる場合だけではなく、他の相変化記録膜を用いる場合にも好ましい。

【0074】中間層4の屈折率が1.7以上、2.3以下の範囲にある場合、膜厚が3nm以上、100nm以下、および180nm以上、400nm以下が好ましい。

【0075】反射層5の材料としては、Al-Ti、Si-Ge混合材料が、記録マーク部分の光吸収率を記録マーク以外の部分の光吸収率より小さくできるので、光吸収率差による消え残りを防止でき、さらに書き換え可能回数が低下せず、好ましい。Geの含有量は10原子%以上80原子%以下が書き換え可能回数が低下が生じにくく、好ましい。

【0076】次いで、Si-SnまたはSi-In混合材料、あるいはこれら混合材料の2種以上の混合材料でも同様の結果が得られ、好ましい。これらの反射層材料は、本発明の相変化膜ばかりでなく、他の相変化膜を用いる場合の反射層材料として用いても、従来のものに比べて、書き換え可能回数が低下しないため好ましい。

【0077】さらに、Si、Ge、C、Au、Ag、Cu、Al、Ni、Fe、Co、Cr、Ti、Pd、Pt、W、Ta、Mo、Sbの元素単体、またはこれらを主成分とする合金、あるいはこれら同志の合金よりなる層を用いてもよいし、それらの層よりなる多重層を用いてもよいし、これらと酸化物などの他の物質との複合層などを用いてもよい。

【0078】この実施例では、表面に直接、トラッキングガイドなどの凹凸を形成したポリカーボネート基板1を用いているが、その代わりに、ポリオレフィン、エポキシ、アクリル樹脂、紫外線硬化樹脂層を表面に形成した化学強化ガラスなどを用いてもよい。

【0079】中間層4、反射層5および保護層2の一部を省略した単純積層構造、例えば基板1/保護層2/記録膜3、基板1/記録膜3/中間層4、基板1/記録膜3/反射層5などの構成でも、従来のものに比べると、多数回書き換えを行なってもノイズ上昇が少なく、良好な結果が得られ、好ましい。

22

【0080】以上述べたように、この実施例の情報記録用薄膜は、記録・再生・消去特性を良好に保ちながら、従来より多数回の書き換えが可能である。また、記録・消去に用いるレーザ光のパワーが低くてよいという利点もある。

【0081】(55) 超解像読み出し用ビームの照射を受けて超解像効果を生ずる本発明の超解像読み出し用薄膜は、相変化成分及び析出した高融点成分を含むことを特徴とする。超解像読み出し用薄膜は、基板上に直接もしくは無機物及び有機物のうち少なくとも一者からなる保護層を介して形成される。

【0082】(56) 相変化成分より相対的に融点が高い高融点成分は、柱状または塊状析出物として、あるいは多孔質状析出物として析出している。

【0083】(57) 超解像読み出し用薄膜の平均組成は、次の一般式で表されるものとすることができる。

【0084】 $D_e E_f F_g$ (8)

ここで、前記EはSn、Pb、Bi、Zn、Ga、Inから選ばれた少なくとも1つの元素、前記EはAs、B、C、N、O、S、Se、Si、Te、Ag、Al、Au、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Fe、Ge、Hf、Hg、Ir、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Ni、Os、Pd、Pt、Rb、Re、Rh、Ru、Sb、Sc、Sr、Ta、Ti、V、W、Y、Zrより成る群より選ばれた少なくとも1つの元素を表し、前記Fは前記D及び前記Eで表される以外の少なくとも1つの元素を表し、例えば、Tl、Br、Cl、F、H、I、P等とすることができる。また、前記e、f及びgの単位はいずれも原子パーセントで、それぞれ $30 \leq e \leq 95$ 、 $5 \leq f \leq 50$ 、 $0 \leq g \leq 20$ の範囲にあることが好ましい。さらに、 $40 \leq e \leq 87$ 、 $13 \leq f \leq 40$ 、 $0 \leq g \leq 10$ の範囲にあることがより好ましい。

【0085】前記Fで表される元素は、例えば、前記D及びEで表される元素がそれぞれSn及びTeであれば、Sn及びTe以外の元素であればよい。また、前記D、D'（前記Dが上記Sn、ZnのようにD、D'2元素の場合）、E、Fの組合せにおいて、D-E、E-F、D'-Eの組合せからできる高融点成分が共晶点をもたないか、共晶点をもっているD、D-D'の融点より150℃以上融点が高いことが好ましい。

【0086】(58) 超解像読み出し用薄膜は、また、平均組成が次の一般式で表されるものを使用することができる。

【0087】 $S_e M_n N_r O_s$ (11)

ここで、前記MはIn、Sb、Bi、Te、Au、B、Cs、Sn、Tl、S、Ge、Fe、Znから選ばれた少なくとも1つの元素、前記NはAs、C、N、O、Si、Ag、Al、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Hf、Hg、Ir、K、Li、Mg、Mn、

Mo, Na, Nb, Ni, Os, Pd, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sc, Sr, Ta, Ti, V, W, Y, Zr, Pb, Ga, U及び、Se及び前記Mで表される元素以外の少なくとも1つの元素を表す。前記OはSe及び前記M及び前記Nで表される以外の少なくとも1つの元素を表し、例えばBr, Cl, F, H, I, Pとすることができる。また、前記p, q, r及びsの単位はいずれも原子パーセントで、それぞれ $40 \leq p \leq 95$ 、 $0 \leq q \leq 55$ 、 $5 \leq r \leq 50$ 、 $0 \leq s \leq 20$ の範囲にあることが好ましく、 $50 \leq p \leq 80$ 、 $0 \leq q \leq 40$ 、 $10 \leq r \leq 40$ 、 $0 \leq s \leq 10$ の範囲にあることが*

$$20 \leq k / (j + k) \leq 40$$

例えば、超解像読み出し用膜の基準組成が(GeSb₂Te₄)₈₀(Cr₄Te₅)₂₀である場合、式(7)のLはGeSb₂Te₄、HはCr₄Te₅であって、k/(j+k)は20である。ここで各元素の原子%は、それぞれ、LのGeは11%、Sbは23%、Teは46%、HのCrは9%、Teは11%である。そこで、式(7)で決まる値±10原子%の範囲はLのGeは1~21%、Sbは13~33%、Teは36~56%、HのCrは0~19%、Teは1~21%である。

【0090】(60)低融点成分と高融点成分は、いずれも金属または半金属元素を50原子%以上含むことが好ましく、65原子%以上含むことがより好ましい。

【0091】(61)上記式(8)および(11)の組成は相変化記録膜としても使用でき、超解像読み出し薄膜を用いない記録媒体の相変化記録膜としても使用できる。この記録膜を使用した場合、結晶化と非晶質化で反射率差の大きな媒体を作製できる。

【0092】高融点成分の原子数の和は、超解像読み出し膜の構成元素の全原子数の和に対する割合で10~50%の範囲であることが好ましく、20~40%の範囲であることがより好ましい。

【0093】(62)高融点成分と相変化成分の組み合わせでは、それぞれの成分中に同じ元素が30原子%以上、80原子%以下の範囲で存在することが好ましい。

【0094】高融点成分の融点は、析出後の残成分である相変化成分の融点より150℃以上高いことが好ましい。

【0095】(63)高融点成分の平均組成は、下記のA群のうち少なくとも一者、もしくはこれに近い組成あるいは、融点800℃以上の化合物とすることができる。ここで、これに近い組成とは、列挙した組成からのずれが±10原子%の範囲内にあるものを指す(以下、同じ)。例えば、BaPd₂の場合、それぞれの元素の原子%は、Baは33%、Pdは67%である。そこで、組成BaPd₂からのずれが±10原子%の範囲は、Baは23~43%、Pdは57~77%である。

【0096】<A群>BaPd₂, BaPd₅, NdPd, NdPd₃, NdPd₅, Nd₇Pt₃, Nd₃Pt

*より好ましい。

【0088】(59)超解像読み出し用薄膜の平均組成を、元素単体または化合物組成の低融点成分Lと元素単体または化合物組成の高融点成分Hより、次式で表すとき、

$$L_j H_k \quad (6)$$

下式(7)の範囲の組成を基準組成とし、上記薄膜を構成する各元素の膜中での含有量は、式(7)で決まる値±10原子%の範囲内にあることが好ましく、±5原子%の範囲内にあるとより好ましい。

【0089】

$$(7)$$

2, NdPt, Nd₃Pt₄, NdPt₂, NdPt₅, Bi₂Nd, BiNd, Bi₃Nd₄, Bi₃Nd₅, BiNd₂, Cd₂Nd, CdNd, Mn₂Nd, Mn₂₃Nd₆, Mn₁₂Nd, Nd₅Sb₃, Nd₄Sb₃, NdSb, NdSb₂, Fe₂Nd, Fe₁₇Nd₂, Cs₃Ge₂, CsGe, CsGe₄, Nd₅Si₃, Nd₅Si₄, NdSi, Nd₃Si₄, Nd₂Si₃, Nd₅Si₉, Cs₂Te, NdTe₃, Nd₂Te₅, NdTe₂, Nd₄Te₇, Nd₂Te₃, Nd₃Te₄, NdTe, Ce₃Ir, Ce₂Ir, Ce₅₅Ir₄₅, CeIr₂, CeIr₃, Ce₂Ir₇, CeIr₅, CaPd, CaPd₂, CaGe, Ca₂Ge, GeNa₃, GeNa, CaSi₂, Ca₂Si, CaSi, Se₂Sr, Se₃Sr₂, SeSr, GeSr₂, GeSr, Ge₂Sr, SnSr, Sn₃Sr₅, SnSr₂, Ce₂Tl, Ce₅Tl₃, CeTl₃, Ce₃Tl₅, CeTl, BaTl, Pd₁₃Tl₉, Pd₂Tl, Pd₃Tl, Mg₂Si, Mg₂Ge, BaPd₂, BaPd₅, Ce₄Se₇, Ce₃Se₄, Ce₂Se₃, CeSe, Ce₅Ge₃, Ce₄Ge₃, Ce₅Ge₄, CeGe, Ce₃Ge₅, Ce₅Si₃, Ce₃Si₂, Ce₅Si₄, CeSi, Ce₃Si₅, CeSi₂, CeTe₃, Ce₂Te₅, CeTe₂, Ce₄Te₇, Ce₃Te₄, CeTe, La₃Se₇, LaSe₂, La₄Se₇, La₂Se₃, La₃Se₄, LaSe, GeLa₃, Ge₃La₅, Ge₃La₄, Ge₄La₅, GeLa, Ge₅La₃, BaSe₂, Ba₂Se₃, BaSe, PdSe, Mo₃Se₄, MoSe₂, Ba₂Ge, BaGe₂, BaGe, Ba₂Te₃, BaTe, Ge₂Pd₅, GePd₂, Ge₉Pd₂₅, GePd, Ge₃Pt, Ge₃Pt₂, GePt, Ge₂Pt₃, GePt₂, GePt₃, Pu₃Sn, Pu₅Sn₃, Pu₅Sn₄, Pu₈Sn₇, Pu₇Sn₈, PuSn₂, PuSn₃, Pt₅Te₄, Pt₄Te₅, PtTe₂, GeNi, Ge₃Ni₅, Ge₂Ni₅, GeNi₃, NiTe_{0.85}, NiTe_{0.775}, Ni₃±_xTex, Cr₁₁Ge₁₉, CrGe, Cr₁₁Ge₈, Cr₅Ge₃, Cr₃Ge, CrSi₂, Cr₅Si₃, Cr₃Si, Cr₅Te₈, Cr₄Te

25

5, Cr_3Te_4 , Cr_{1-x}Te , Ge_3Mn_5 , GeMn_2 , Mn_6Si , Mn_9Si_2 , Mn_3Si , Mn_5Si_2 , Mn_5Si_3 , MnSi , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, Mn_2Sn , $\text{Mn}_{3.25}\text{Sn}$, MnTe , Te_2W , FeGe_2 , Fe_5Ge_3 , Fe_3Ge , Fe_2Si , Fe_5Si_3 , FeSi , FeSi_2 , Ge_2Mo , $\text{Ge}_{41}\text{Mo}_{23}$, $\text{Ge}_{16}\text{Mo}_9$, $\text{Ge}_{23}\text{Mo}_{13}$, Ge_3Mo_5 , GeMo_3 , Mo_3Si , Mo_5Si_3 , MoSi_2 , MoSn , MoSn_2 , Mo_3Te_4 , MoTe_2 , Si_2Ti , SiTi , Si_4Ti_5 , Si_3Ti_5 , SiTi_3 , Sn_5Ti_6 , Sn_3Ti_5 , SnTi_2 , SnTi_3 , CoGe_2 , Co_5Ge_7 , CoGe , Co_5Ge_3 , Co_4Ge , Co_3Te_4 , Ge_7Re_3 , Re_5Si_3 , ReSi , ReSi_2 , Re_2Te .

【0097】(64) 高融点成分の平均組成は、また、前記A群及び下記のB群に挙げた化合物、のうち少なくとも一者、もしくはこれに近い組成あるいは、融点600℃以上の化合物とすることができる。

【0098】<B群> Cs_3Ge , Ba_2Tl , GePd_3 , Fe_6Ge_5 , FeTe_2 , Co_5Ge_2 , Nd_3Pd , Cs_3Te_2 , Ce_4Ir , NaPd , Ca_9Pd , Ca_3Pd_2 , Ca_2Ge , Se_3Sr , Ce_3Tl , CeSe_2 , Ce_3Ge , BaSe_3 , GeSe_2 , GeSe , BaTe_2 , GePd_5 , $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$, MnTe_2 , Ge_3W_2 , FeGe , Fe_4Ge_3 , Fe_3Sn , Fe_3Sn_2 , FeSn , CoTe_2 .

【0099】(65) 高融点成分の平均組成は、また、前記B群及び下記のC群に挙げた化合物、のうち少なくとも一者、もしくはこれに近い組成、あるいは、融点400℃以上の化合物とすることができる。

【0100】<C群> Ba_4Tl , CsTe , Ba_4Tl , Ba_{13}Tl , Cd_{11}Nd , Cd_6Nd , Cs_5Te_4 , Ca_3Pd , Ca_5Pd_2 , Sn_3Sr , Ba_{13}Tl , PdTi_2 , FeSe_2 , FeSe , Cr_2Te_3 , CrTe_3 , FeSn_2 .

【0101】(66) 高融点成分として前記A群に挙げたものを使用するとき、相変成分の平均組成は、下記D群の組成のうち少なくとも一者、もしくはこれに近い組成あるいは、融点650℃以下の化合物であることが好ましい。

【0102】<D群> Sn , Pb , Sb , Te , Zn , Cd , Se , In , Ga , S , Tl , Mg , Tl_2Se , TlSe , Tl_2Se_3 , Tl_3Te_2 , TlTe , InBi , In_2Bi , TeBi , Tl-Se , Tl-Te , Pb-Sn , Bi-Sn , Se-Te , S-Se , Bi-Ga , Sn-Zn , Ga-Sn , Ga-In , In_3SeTe_2 , AgInTe_2 , GeSb_4Te_7 , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeBi_4Te_7 , GeBi_2Te_4 , $\text{Ge}_3\text{Bi}_2\text{Te}_6$, $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$, $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$, SnSb_2Te_4 , Pb_2

26

$\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$, CuAsSe_2 , Cu_3AsSe_3 , CuSbS_2 , CuSbSe_2 , InSe , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , SnSb , FeTe , Fe_2Te_3 , FeTe_2 , ZnSb , Zn_3Sb_2 , VTe_2 , V_5Te_8 , AgIn_2 , BiSe , InSb , In_2Te , In_2Te_5 , Ba_4Tl , Cd_{11}Nd , Ba_{13}Tl , Cd_6Nd , Ba_2Tl .

【0103】(67) 高融点成分として前記B群に挙げたものを使用するとき、相変成分の平均組成は、下記E群の組成のうち少なくとも一者、もしくはこれに近い組成あるいは、融点450℃以下の化合物であることが好ましい。

【0104】<E群> Sn , Pb , Te , Zn , Cd , Se , In , Ga , S , Tl , Tl_2Se , TlSe , Tl_2Se_3 , Tl_3Te_2 , TlTe , InBi , In_2Bi , TeBi , Tl-Se , Tl-Te , Pb-Sn , Bi-Sn , Se-Te , S-Se , Bi-Ga , Sn-Zn , Ga-Sn , Ga-In , Ba_4Tl .

【0105】(68) 高融点成分として前記C群に挙げたものを使用するとき、相変成分の平均組成は、下記F群の組成のうち少なくとも一者、もしくはこれに近い組成あるいは、融点250℃以下の化合物であることが好ましい。

【0106】<F群> Sn , Se , In , Ga , S , InBi , In_2Bi , TeBi , Tl-Se , Tl-Te , Pb-Sn , Bi-Sn , Se-Te , S-Se , Bi-Ga , Sn-Zn , Ga-Sn , Ga-In .

【0107】(69) 超解像読み出し用薄膜の組成または膜厚は、内周と外周において異なることが好ましく、超解像読み出し用薄膜のトラック周辺部も結晶化するものが好ましい。本発明による超解像読み出し用薄膜は、すでに情報が記録されたROMディスク及び情報を記録できるRAMディスクのいずれの情報記録媒体にも適用できる。

【0108】(70) 本発明による超解像読み出し用薄膜を備える情報記録媒体の超解像読み出し用装置は、超解像読み出し用薄膜の最高温度となる領域でも膜全体は融解しないで高融点成分が固相に留まる超解像読み出しパワーにプリセットがされているか、手動または自動で設定する手段を有することが好ましい。また、超解像読み出し時の反射光強度分布の乱れを検出する手段と、上記乱れの大きさに応じてレーザーパワーを調節する手段を有することが好ましい。また、超解像読み出し時のレーザーパワーをオートフォーカスやトラッキングに必要なパワーに比較して2倍以上大きくする手段を有することが好ましく、3倍以上大きくする手段を有することがより好ましい。この装置は、本発明以外の媒体に用いても、超解像読み出しレーザーパワー一定の場合より良好な結果が得られる。

【0109】(71) 超解像読み出しレーザー光はパルス

27

光とし、レーザパルスの周期 T 、線速 v 、スポット径
(λ/NA)、パルス幅 x が下記(9)及び(10)の*

$$0.4\lambda/NA \leq vT \leq 1.5\lambda/NA \quad (9)$$

$$0.3 \leq x/T \leq 0.5 \quad (10)$$

さらに下記(12)及び(10)の関係を満たすことが
より好ましい。 ※

$$0.5\lambda/NA \leq vT \leq 0.9\lambda/NA \quad (12)$$

(72) 基板上に直接または保護層を介して形成され
た、エネルギービームの照射を受けて生じる原子配列変
化によって情報を記録・再生する情報記録用薄膜におい
て、当該薄膜を有する情報記録用媒体を用いる情報の記
録再生装置または媒体初期結晶化用装置でレーザ光を繰
り返し照射することにより、当該薄膜の残成分より相対
的に融点が高い高融点成分が析出し、その析出物が当該
薄膜の残成分からなる領域内に分布する特徴を持つ。

【0111】(73) 基板上に直接または保護層を介し
て形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる
原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用
薄膜を有する情報記録用媒体を用いる情報の記録再生方
法または媒体初期結晶化用方法においてレーザ光を繰
り返し照射することにより、当該薄膜の残成分より相対
的に融点が高い高融点成分が析出し、その析出物が当該
薄膜の残成分からなる領域内に分布する特徴を持つ。

【0112】(74) (1)から(6)に記載の情報記
録用薄膜において、当該薄膜を有する情報記録用媒体を
用いる情報の記録再生装置または媒体初期結晶化用装置
においてレーザ光を繰り返し照射することにより、当該
薄膜の残成分より相対的に融点が高い高融点成分が析出
し、その析出物が当該薄膜の残成分からなる領域内に分
布し、その析出物が前記BおよびXの少なくとも一方で
表わされる元素を含むことを特徴とする。

【0113】(75) 基板上に直接または保護層を介し
て形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる
原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用
媒体の製造方法であって、基板上に保護層、記録膜また
は超解像読みだし膜、中間層、反射層を形成する工程
と、これに別の基板または同様にして前記各層を形成し
た別の基板を貼り合わせる工程と前記媒体にエネルギー
ビームを照射して前記記録膜中に高融点成分を生成または
成長させる工程とを備えてなることを特徴とする。

【0114】(76) 基板上に直接または保護層を介し
て形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる
原子配列変化によって情報を記録・再生する情報記録用
媒体の製造方法であって、基板上に保護層を形成する工
程と高融点成分の材料あるいは高融点成分の組成に近い
組成を持つ材料を被着させて島状の種結晶を形成する工
程と、前記種結晶の上に前記高融点成分と前記残成分と
を含む材料を被着させ、前記高融点成分を選択的に前記
種結晶上に成長させると共に、それら種結晶の間を埋め
るように前記残成分を成長させる工程と中間層、反射層

28

*関係を満たすことが好ましく、

を形成する工程と、これに別の基板または同様にして前
記各層を形成した別の基板を貼り合わせる工程と備えて
なることを特徴とする。

【0115】(77) 基板上に直接または保護層を介し
て形成された、エネルギービームの照射を受けて生じる
原子配列変化によって情報を記録または再生する情報記
録用媒体の製造方法であって、基板上に保護層を形成す
る工程と、相変化成分と高融点成分より成る膜の形成を
行ないつつ高融点成分の含有量を膜厚方向に変化させる
工程と、中間層、反射層を形成する工程と、これに別の
基板または同様にして前記各層を形成した別の基板を貼
り合わせる工程を備えてることを特徴とする。

【0116】(78) 前記高融点成分としては、例え
ば、 $LaTe_3$, $LaTe_2$, La_2Te_3 , La_3Te_4 ,
 $LaTe$, La_2Te_5 , La_4Te_7 , La_3Te , La_2
 Sb , La_3Sb_2 , $LaSb$, $LaSb_2$, La_3Ge ,
 La_5Ge_3 , La_4Ge_3 , La_5Ge_4 , $LaGe$, La
 $_3Ge_5$, Ag_2Te , Cr_3Te_4 , Cr_5Te_8 , Cr_2T
 e_3 , Cr_4Te_5 , $CrSb$, Cr_3Ge , Cr_5Ge_3 ,
 $Cr_{11}Ge_8$, $CrGe$, $Cr_{11}Ge_{19}$, $PtTe_2$, P
 t_4Te_5 , Pt_5Te_4 , Pt_4Sb , Pt_3Sb_2 , Pt
 Sb , Pt_3Ge , Pt_2Ge , Pt_3Ge_2 , $PtGe$,
 Pt_2Ge_3 , $PtGe_3$, $NiTe$, $NiTe_{0.85}$, N
 iSb , Ni_3Ge , Ni_5Ge_2 , Ni_5Ge_3 , NiG
 e , $CoTe$, $CoTe_2$, Co_3Te_4 , $CoSb$, C
 oSb_2 , $CoSb_3$, Co_5Ge_2 , Co_5Ge_3 , CoG
 e , Co_5Ge_7 , $CoGe_2$, Si_2Te_3 , $SiSb$,
 $SiGe$, $CeTe$, Ce_3Te_4 , Ce_2Te_3 , Ce_4
 Te_7 , $CeTe_2$, $CeTe_3$, Ce_2Sb , Ce_5S
 b_3 , Ce_4Sb_5 , $CeSb$, $CeSb_2$, Ce_3Ge ,
 Ce_5Ge_3 , Ce_4Ge_3 , Ce_5Ge_4 , $CeGe$, Ce
 $_3Ge_5$, Ce_5Si_3 , Ce_3Si_2 , Ce_5Si_4 , CeS
 i , Ce_3Si_5 , $CeSi_2$, Cr_3Si , Cr_5Si_3 ,
 $CrSi$, $CrSi_3$, $CrSi_2$, Co_3Si , CoS
 i , $CoSi_2$, $NiSi_2$, $NiSi$, Ni_3Si_2 , N
 i_2Si , Ni_5Si_2 , Ni_3Si , Pt_5Si_2 , Pt_2
 Si , $PtSi$, $LaSi_2$, Ag_3In , Ag_2In ,
 Bi_2Ce , $BiCe$, Bi_3Ce_4 , Bi_3Ce_5 , Bi
 Ce_2 , $Cd_{11}Ce$, Cd_6Ce , $Cd_{58}Ce_{13}$, Cd_3
 Ce , Cd_2Ce , $CdCe$, Ce_3In , Ce_2In ,
 $Ce_{1+x}In$, Ce_3In_5 , $CeIn_2$, $CeIn_3$, C
 e_2Pb , $CePb$, $CePb_3$, Ce_3Sn , Ce_5Sn
 $_3$, Ce_5Sn_4 , $Ce_{11}Sn_{10}$, Ce_3Sn_5 , Ce_3Sn

7, Ce_2Sn_5 , $CeSn_3$, $CeZn$, $CeZn_2$, $CeZn_3$, Ce_3Zn_{11} , $Ce_{13}Zn_{58}$, $CeZn_5$, Ce_3Zn_{22} , Ce_2Zn_{17} , $CeZn_{11}$, $Cd_{21}Co_5$, $CoGa$, $CoGa_3$, $CoSn$, Cr_3Ga , $CrGa$, Cr_5Ga_6 , $CrGa_4$, Cu_9Ga_4 , Cu_3Sn , Cu_3Zn , Bi_2La , $BiLa$, Bi_3La_4 , Bi_3La_5 , $BiLa_2$, $Cd_{11}La$, $Cd_{17}La_2$, Cd_9La_2 , Cd_2La , $CdLa$, Ga_6La , Ga_2La , $GaLa$, Ga_3La_5 , $GaLa_3$, In_3La , In_2La , In_5La_3 , In_xLa , $InLa$, $InLa_2$, $InLa_3$, La_5Pb_3 , La_4Pb_3 , $La_{11}Pb_{10}$, La_3Pb_4 , La_5Pb_4 , $LaPb_2$, $LaPb_3$, $LaZn$, $LaZn_2$, $LaZn_4$, $LaZn_5$, La_3Zn_{22} , La_2Zn_{17} , $LaZn_{11}$, $LaZn_{13}$, $NiBi$, Ga_3Ni_2 , $GaNi$, Ga_2Ni_3 , Ga_3Ni_5 , $GaNi_3$, Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 , $NiZn$, Ni_5Zn_{21} , $PtBi$, $PtBi_2$, $PtBi_3$, $PtCd_2$, Pt_2Cd_9 , Ga_7Pt_3 , Ga_2Pt , Ga_3Pt_2 , $GaPt$, Ga_3Pt_5 , $GaPt_2$, $GaPt_3$, In_7Pt_3 , In_2Pt , In_3Pt_2 , $InPt$, In_5Pt_6 , In_2Pt_3 , $InPt_2$, $InPt_3$, Pt_3Pb , $PtPb$, Pt_2Pb_3 , Pt_3Sn , $PtSn$, Pt_2Sn_3 , $PtSn_2$, $PtSn_4$, Pt_3Zn , $PtZn_2$, AlS , Al_2S_3 , BaS , BaC_2 , CdS , Co_4S_3 , Co_9S_8 , CoS , CoO , Co_3O_4 , Co_2O_3 , Cr_2O_3 , Cr_3O_4 , CrO , CrS , CrN , Cr_2N , $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 , Cr_3C_2 , Cu_2S , Cu_9S_5 , CuO , Cu_2O , In_4S_5 , In_3S_4 , La_2S_3 , La_2O_3 , Mo_2C , MoC , $Mn_{23}C_6$, Mn_4C , Mn_7C_3 , NiO , SiS_2 , SiO_2 , Si_3N_4 , Cu_2Te , $CuTe$, Cu_3Sb , Mn_2Sb , $MnTe$, $MnTe_2$, Mn_5Ge_3 , $Mn_{3.25}Ge$, Mn_5Ge_2 , Mn_3Ge_2 , Ge_3W , Te_2W , $AlSb$, Al_2Te_3 , Fe_2Ge , $FeGe_2$, $FeSb_2$, Mo_3Sb_7 , Mo_3Te_4 , $MoTe_2$, $PbTe$, $GePd_2$, Ge_2Pd_5 , Ge_9Pd_{25} , $GePd_5$, Pd_3Sb , Pd_5Sb_3 , $PdSb$, $SnTe$, Ti_5Ge_3 , $Ge_{31}V_{17}$, Ge_8V_{11} , Ge_3V_5 , GeV_3 , V_5Te_4 , V_3Te_4 , $ZnTe$, Ag_2Se , Cu_2Se , Al_2Se_3 , $InAs$, $CoSe$, Mn_3In , Ni_3In , $NiIn$, Ni_2In_3 , Ni_3In_7 , $PbSe$, などの高融点化合物、あるいはこれらに近い組成の高融点化合物、あるいはこれらの混合物、あるいはこれらの混合組成に近い3元以上の化合物がある。

【0117】これらの中では、 $LaSb$, $CrSb$, $CoSb$, Cr_3Te_4 , Cr_2Te_3 , Cr_4Te_5 , $CoTe$, Co_3Te_4 , $LaTe_3$, Cu_2Te , $CuTe$, Cu_3Sb , $MnTe$, $MnTe_2$, Mn_2Sb のうちの少なくとも1つが特に好ましい。その理由は、屈折率が残成分に近いので、ノイズが発生しにくく融点も高いこと

にある。

【0118】前記高融点成分に含まれる酸化物、硫化物、窒化物、炭化物の含有量は、前記高融点成分の全構成原子数の40原子%未満とするのが好ましく、10原子%未満とするのが特に好ましい。これらの含有量が40原子%以上であると、当該薄膜の高融点成分以外の成分すなわち残成分との複素屈折率の差を小さくできなかったり、当該残成分中に酸素等が拡散して記録・再生特性を劣化させたりする問題を生じやすいからである。

10 【0119】前記情報記録用薄膜では、前記高融点成分の析出物が分布した状態で情報の記録・再生・消去を行なうものであるから、前記高融点成分と、可逆的に相変化する成分との混合組成になっているのが好ましい。ここで「相変化」とは、結晶状態—非晶質状態間の相変化だけでなく、結晶状態—結晶質状態間の相変化も含む。

【0120】可逆的に相変化する成分としては、既知の相変化記録材料の他、好適な相変化特性を持った材料であれば任意のものを使用することができるが、高融点成分の例として前で述べた多数の化合物の中では、 Cr などの遷移金属元素を含む化合物が好ましく、且つその遷移金属元素の含有量は当該薄膜の総構成原子数の40原子%以下が好ましく、34原子%以下がより好ましい。この条件が満たされると、析出する高融点成分と Te 系または Sb 系の相変化成分との界面反射率を小さくする効果が大きくなるという利点がある。

40 【0121】前記高融点成分の屈折率の実数部 n_1 と虚数部 k_1 の値は、前記高融点成分と相変化成分との界面での光散乱を防ぐ観点から、前記相変化成分の結晶状態での実数部 n_2 と虚数部 k_2 の値のそれぞれ $\pm 40\%$ 以内であるのが好ましく、 $\pm 20\%$ 以内であるのがより好ましい。

【0122】 n_1 と n_2 の差が $\pm 10\%$ 以内、 k_1 と k_2 の差が $\pm 70\%$ 以内であり、且つ $|(n_1 + ik_1) - (n_2 + ik_2)| / [(n_1 + ik_1) + (n_2 + ik_2)]^2$ で表わされる界面反射率が6%以下であるのが好ましい。また、 n_1 と n_2 の差が $\pm 10\%$ 以内、 k_1 と k_2 の差が $\pm 70\%$ 以内であり、且つ界面反射率が2%以下であるのがより好ましい。これらの条件を満たすことは、膜厚を厚くして再生信号レベルを大きくし、界面での光散乱を防ぐのに好ましい。

【0123】高融点成分の屈折率(n , k)の好ましい範囲は、相変化成分が $Ge-Sb-Te$ 系の場合は、 $5.0 \leq n \leq 6.2$, $1.1 \leq k \leq 6.1$ であり、相変化成分が $In-Sb-Te$ 系の場合は、 $1.5 \leq n \leq 1.8$, $0.6 \leq k \leq 3.6$ である。

【0124】高融点成分が前記情報記録用薄膜において、高融点成分の析出物を明確に判別できない場合は、次のように解する。すなわち、当該薄膜の平均組成から前記高融点成分以外の残成分(例えば相変化成分)の組成のいずれか一つを除くと、残部の80%以上、より好

31

ましくは90%以上がこの発明の融点の条件を満たす高融点成分の組成となる場合、この発明の高融点成分が析出しているものとする。

【0125】情報記録用薄膜の保護に用いる「保護層」は、有機物でもよいし無機物でもよいが、無機物の方が耐熱性の面で好ましい。しかし、機械的強度を増すために、基板とは別に形成した無機物の保護層を厚くすると、クラック発生、透過率低下、感度低下などを生じやすいので、この保護層を薄くする一方、この保護層の当該情報記録用薄膜と反対の側に厚い有機物層を密着させるのが好ましい。この有機物層は基板とは別に形成した層でもよいし、有機物の基板でもよい。これによって変形が起こり難くなる。

【0126】有機物の保護層は、例えばアクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、ポリイミド、ポリアミド、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ4フッ化エチレン(テフロン)などのフッ素樹脂などにより形成することができる。ホットメルト接着剤として知られているエチレン-酢酸ビニル共重合体などや、粘着剤などでもよい。これらの樹脂の少なくとも1つを主成分とする紫外線硬化樹脂で形成してもよい。有機物の基板で保護層を兼ねてもよい。

【0127】無機物の保護層は、例えば酸化物、弗化物、窒化物、硫化物、セレン化物、炭化物、ホウ化物、ホウ素、炭素、あるいは金属などを主成分とする無機物などにより形成することができる。ガラス、石英、サファイア、鉄、チタン、あるいはアルミニウムを主成分とする無機物の基板で保護層を兼ねてもよい。

【0128】無機物の保護層の例としては、Ce, La, Si, In, Al, Ge, Pb, Sn, Bi, Te, Ta, Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, CrおよびWよりなる群より選ばれた少なくとも1つの元素の酸化物、Cd, Zn, Ga, In, Sb, Ge, Sn, Pbよりなる群より選ばれた少なくとも1つの元素の硫化物またはセレン化物、Mg, Ce, Caなどの弗化物、Si, Al, Ta, Bなどの窒化物、または、ホウ素あるいは炭素より成るものであって、たとえば主成分が、CeO₂, La₂O₃, SiO, SiO₂, In₂O₃, Al₂O₃, GeO, GeO₂, PbO, SnO, SnO₂, Bi₂O₃, TeO₂, WO₂, WO₃, Ta₂O₅, Sc₂O₃, Y₂O₃, TiO₂, ZrO₂, CdS, ZnS, CdSe, ZnSe, In₂S₃, In₂Se₃, Sb₂S₃, Sb₂Se₃, Ga₂S₃, Ga₂Se₃, MgF₂, CeF₃, CaF₂, GeS, GeSe, GeSe₂, SnS, SnS₂, SnSe, SnSe₂, PbS, PbSe, Bi₂Se₃, Bi₂S₃, TaN, Si₃N₄, AlN, AlSiN₂, Si, TiB₂, B₄C, SiC, B, Cのうちの1つあるいはそれに近い組成をもったもの、またはそれらの混合物がある。

32

【0129】これらのうち、硫化物では、ZnSまたはそれに近い組成のものが、屈折率が適当な大ききで膜が安定である点で好ましい。窒化物では、表面反射率があまり高くなく、膜が安定で強固である点で、Ta₃N₄, AlSiN₂またはAlN(窒化アルミニウム)またはそれに近い組成のものが好ましい。酸化物では、膜が安定である点で、Y₂O₃, Sc₂O₃, CeO₂, TiO₂, ZrO₂, SiO, Ta₂O₅, In₂O₃, Al₂O₃, SnO₂またはSiO₂またはそれらに近い組成のものが好ましい。水素を含む非晶質Siでもよい。

【0130】前記保護層を無機物-無機物、あるいは無機物-有機物の2層あるいは3層以上の多層構成にすれば、さらに保護効果が高まる。

【0131】前記保護層に混合物を使用すると、膜形成が容易である。例えば、厚さ50~500nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀層では、保護効果、記録・消去特性、書き換え特性ともに良好であり、膜の形成も容易である。

【0132】前記保護層はまた、有機物および無機物の複合材料により形成することもできる。

【0133】無機物の保護層は、そのままの組成で電子ビーム蒸着、スパッタリングなどにより形成してもよいが、反応性スパッタリングあるいは、金属、半金属、半導体の少なくとも1元素よりなる膜を形成した後に酸素、硫黄、窒素のうちの少なくとも一つと反応させるようにすると、成膜が容易となる。

【0134】一般に、薄膜に光を照射すると、薄膜の表面からの反射光と薄膜の裏面からの反射光との重ね合わせにより干渉が生じる。そこで、薄膜の反射率の変化で信号を読み取る場合には、記録用薄膜に近接して光を反射する「反射層」を設けることにより、干渉の効果を大きくし、それによって再生(読出し)信号を大きくすることができる。なお、光を吸収する吸収層としてもよい。

【0135】干渉の効果をより大きくするためには、記録用薄膜と反射層の間に「中間層」を設けるのが好ましい。中間層は、書き換え時に記録用薄膜と反射層との間で相互拡散が起こるのを防止する作用、および反射層への熱の逃げを減少させて記録感度を高め、消え残りを防止する作用がある。

【0136】中間層の材質を適当に選ぶと、情報記録用薄膜の役割の少なくとも一部を担わせることもできる。例えば、中間層をセレン化物で形成すると、記録用薄膜の少なくとも一部の元素が中間層中へ拡散し、あるいは中間層中の元素と反応し、あるいは中間層の少なくとも一部の元素が記録用薄膜または反射層中へ拡散し、それによって記録用薄膜の一部の役割を果たすようになる。

【0137】中間層の膜厚は、3nm以上、400nm以下で、且つ、記録状態および消去状態のいずれか一方

33

において、読み出し光の波長付近で記録用薄膜の反射率が極小値に近く、しかもその値が他方の状態において20%付近あるいはそれ以上となるようにするのが好ましい。

【0138】反射層として、熱伝導率が $2.0\text{ W/cm}\cdot\text{deg}$ 以上の高熱伝導率材料（例えばAuなど）を主成分とする材料を用いると、熱拡散率が高くなり、高速で結晶化する記録用薄膜を用いても、高パワーのレーザー光を照射したときに確実に非晶質化するようになる。この場合、中間層にも、熱伝導率の高い材料（例えば Al_2O_3 , AlN , Si_3N_4 , ZnS などあるいはそれに近い組成の材料）を用いるか、 SiO_2 などの熱伝導率が中程度（ $0.02\text{ W/cm}\cdot\text{deg}$ 以上、 $0.1\text{ W/cm}\cdot\text{deg}$ 以下）の材料を用い、中間層を薄くするのが特に好ましい。ただし、記録感度を高めるには、前記の値よりも低い熱伝導率の材料で反射層を形成するのが好ましい。

【0139】反射層は、情報記録用薄膜の基板側に配置してもよいし、情報記録用薄膜の基板とは反対側に配置してもよい。

【0140】反射層の中間層とは反対の側に、前記保護層に使用可能な無機物よりなる保護層（上びき層）を形成すれば、さらに好ましい。これら中間層、反射層、保護層よりなる3層構成では、全体として、単層の保護層より強固となる。

【0141】前記基板、記録用薄膜、保護層、中間層および反射層の形成は、真空蒸着、ガス中蒸着、スパッタリング、イオンビーム蒸着、イオンプレーティング、電子ビーム蒸着、射出成形、キャストリング、回転塗布、プラズマ重合などの方法からいずれかを適宜選定して行なえばよい。

【0142】前記記録用薄膜、保護層、中間層、反射層、および反射層に隣接した保護層は、すべてスパッタリングにより形成するのが最も好ましい。

【0143】前記の情報記録用薄膜は、共蒸着や共スパッタリングなどによって、保護膜用に使用可能な材料として前述した酸化物、弗化物、窒化物、有機物など、あるいは炭素または炭化物の中に分散させた形態としてもよい。そうすることによって、光吸収係数を調節し再生信号強度を大きくすることができる場合がある。

【0144】この場合、混合比率は、薄膜中で酸素、弗素、窒素、炭素が膜全体に対して占める原子数の割合が40%以下が好ましく、20%以下がより好ましい。

【0145】このような複合膜化を行なうことにより、結晶化の速度が低下し、感度が低下するのが普通であるが、有機物との複合膜化では感度が向上する。

【0146】一般に、相転移（相変化）によって情報の記録を行なう場合、記録膜の全面をあらかじめ結晶化させておくのが好ましいが、基板に有機物を用いている場合には基板を高温にすることができない。そこで、それ

34

以外的方法で結晶化させる必要がある。

【0147】この場合の好ましい結晶化法としては、例えば、スポット径が $2\mu\text{m}$ 以下となるように集束したレーザー光の照射、キセノンランプや水銀ランプなどによる紫外線照射と加熱、フラッシュランプ光の照射、高出力ガスレーザーや出力1W程度の高出力半導体レーザーからの大きなレーザー光スポットによる光の照射、あるいは加熱とレーザー光照射との組合せなどがある。

【0148】スポット径を $2\mu\text{m}$ 以下まで集束したレーザー光を情報記録用薄膜に照射する場合、複数回の照射が必要となる場合が多い。このため、単一のレーザー光では、薄膜に繰り返し照射することになり、長時間を要する。これを避けるには、半導体レーザーアレイを用いるか、ガスレーザーのビームを複数に分割して同時に複数箇所

に照射するようにするのがよい。これにより、薄膜を1回転するだけで多数回のレーザー光照射が可能となる。

【0149】各光スポットは、同一の記録トラック上に並列させてもよいが、2つあるいはそれ以上のトラック上に並列させてもよい。トラック上とトラック間に同時に照射するようにすれば、さらに好ましい。各スポットのレーザー光パワーは同じである必要はない。

【0150】ガスレーザーあるいは高出力半導体レーザーからの単一ビームを照射する場合、スポット径（円形の光スポットであれば光強度が $(1/2)$ になる位置での直径、楕円形の光スポットであれば前記位置での長径）が $5\mu\text{m}$ 以上、 5mm 以下とすると能率がよい。

【0151】結晶化を記録トラック上のみで生じさせ、トラック間是非晶質のままとしてもよい。記録トラック間のみを結晶化させてもよい。

【0152】例えば、Sb, Te, GeおよびCrを主成分とする薄膜を複数の蒸発源からの回転蒸着によって形成した場合、蒸着直後にはSb, Te, GeおよびCrの原子がうまく結合していない場合が多い。また、この薄膜をスパッタリングによって形成した場合も、原子配列が極めて乱れた状態になる。そこで、このような場合には、まず、高いパワー密度のレーザー光を記録トラック上に照射して加熱し、高融点成分を析出させるとともに、場合によっては薄膜を選択的に融解させるのがよい。その後、前記記録トラック上に低いパワー密度のレーザー光を照射して前記薄膜を結晶化させる。こうすると、トラック全周にわたって反射率が均一になりやすい利点がある。

【0153】レーザー光などのエネルギービームを照射する前には、情報記録用薄膜中に高融点成分が存在しない場合もあるが、以上のような結晶化処理により、その薄膜中に高融点成分を析出あるいは成長させることができる。析出あるいは成長した高融点成分は、前述したように、薄膜中にほぼ独立して粒状または柱状に分布し、あるいは、高融点成分が連続して多孔質状に分布する。前者の場合は、当該薄膜の残成分（通常は相変化成分）の

中に高融点成分が分布する。後者の場合は、高融点成分の析出物の多数の孔の中に残成分が埋め込まれる。

【0154】この第1の製造方法では、高融点成分は情報記録用薄膜の両側の界面からその内部に向かって成長しやすい。

【0155】結晶化するパワーレベルと非晶質に近い状態にするパワーレベルとの間でパワー変調したレーザ光で情報を記録（オーバーライト）することは、薄膜の結晶化後の状態の如何に関わらず可能である。

【0156】この発明の第1～第6の情報記録用薄膜では、必ずしも非晶質状態と結晶状態の間の変化を記録に利用する必要はなく、膜の形状変化をほとんど伴わない何らかの原子配列変化によって、光学的性質の変化を起こさせれば足りる。前記高融点成分の析出物により、薄膜の流動・偏析が確実に防止される。

【0157】例えば、結晶粒径や結晶形の変化、結晶と準安定状態（ π , γ など）との間の変化などでもよい。非晶質状態と結晶状態の変化でもよいし、完全な非晶質や結晶状態でなく両状態の部分が混在し、それらの比率が変化するだけでもよい。

【0158】また、記録用薄膜と、保護層および中間層のうちの少なくとも一つとの間で、これらの層を構成する原子のうちの一部が拡散、化学反応などにより移動することにより、情報が記録されるものでもよいし、原子の移動と相変化の両方により情報が記録されるものでもよい。

【0159】この発明の第1の情報記録媒体は、前記第1～第6のいずれかの情報記録用薄膜を記録層として備えていることを特徴とする。

【0160】前記情報記録用薄膜の少なくとも一方の界面は、前記保護層に密着しているのが好ましい。保護層により、情報書き換え時の薄膜の変形に起因するノイズ増加を防止することができる。

【0161】この発明の第2の情報記録媒体は、前記第1および第6の情報記録用薄膜のいずれかを、超解像読み出し用のマスク層として備えていることを特徴とする。

【0162】

【作用】この発明の第1～第4の情報記録用薄膜およびそれを用いた情報記録媒体では、SbおよびTeに前記BまたはXに表される元素が添加されているので、レーザ光などの記録・再生光の照射によって融解しない高融点成分の析出物が内部に生成される。このため、高融点成分以外の残成分が前記光によって融解しても、その流動および偏析が効果的に防止され、その結果、多数回書き換えした際の流動および偏析が効果的に防止される。また、析出した高融点成分が情報記録用薄膜の膜厚の厚さまで大きい場合は上記薄膜が接している保護層や中間層の熱膨張による変形を押さえ、保護層と中間層の間隔を保つため、上記薄膜の流動防止効果がより高くなる。このため、搬送波対雑音比（C/N）が安定し、記録・

再生特性を良好に保ちながら従来より多数回の書き換えあるいは読み出しが可能となる。

【0163】Sb、Teおよび前記BまたはXで表わされる元素にさらに前記Aで表わされる元素が共存すると、非晶質状態が安定に保持され、しかも記録・消去時の結晶化が高速で行なわれるようになる。また、結晶化速度が最適に制御され、搬送波対雑音比と消去比とが向上する。

【0164】この発明の第5および第6の情報記録用薄膜およびそれを用いた情報記録媒体では、レーザ光などの記録・再生光が照射されても、内部に含まれている高融点成分の析出物は融解しない。このため、高融点成分以外の残成分が前記光によって融解しても、その流動および偏析が効果的に防止される。その結果、記録・再生特性を良好に保ちながら従来より多数回の書き換えあるいは読み出しが可能となる。

【0165】この発明の第1の情報記録媒体では、前記第1～第6の情報記録用薄膜を備えているので、記録・再生特性を良好に保ちながら従来より多数回の書き換えあるいは読み出しが可能となる。

【0166】この発明の第2の情報記録媒体では、前記第1～第6の情報記録用薄膜のいずれかよりなるマスク層に光スポットが照射されると、光スポット内の高温部では、前記高融点成分以外の残成分が少なくとも融解する。高温部の屈折率の実数部または虚数部（消費係数）は、光スポット外の低温部のそれよりも小さくなるため、前記マスク層により、光スポット径の領域の一部が部分的にマスクされ、あたかも光スポット径が減少したようになる。その結果、光スポット径よりも小さい記録マークを読み出すことができる、すなわち超解像読み出しが可能となる。

【0167】この発明の第3の情報記録媒体では、前記第1～第6の情報記録用薄膜のいずれかよりなる反射層に光スポットが照射されると、光スポットの径内の高温部の屈折率の実数部または消費係数が光スポット外の低温部のそれよりも小さくなる。このため、当該反射層の高温部に照射された光の反射光には、記録マークの読み取りに十分なコントラストが与えられなくなる。その結果、あたかも光スポット径が減少したようになるため、光スポット径より小さいピッチで形成された記録マークを読み出すことができる、すなわち超解像読み出しが可能となる。

【0168】また、相変化成分より相対的に融点が高い高融点成分が析出しているため、超解像読み出し時に、レーザ照射によって超解像読み出し膜が融解した際の流動及び偏析が効果的に防止される。このため、良好な超解像読み出し特性を保ちながら従来より多数回の超解像読み出しを行うことが可能となる。

【0169】超解像読み出し用薄膜の平均組成を前記一般式（8）で表されるものとすると、式中のAで表さ

37

れる元素は低温で融解するため、超解像読み出しが低温で可能となり、相変光光ディスクをはじめとする位相ビットで情報を記録した光ディスク以外の光ディスクでも超解像読み出しを行うことができる。これに前記Bで表される元素が共存すると、前記DとEの化合物またはEの元素またはEの元素同士の化合物が高融点成分となり、超解像読み出し膜が融解した際の流動及び偏析を防止する効果をもつ。(12)式中のFとして例えばTlを共存させると、C/Nを大きくさせることができる。

【0170】本発明の超解像読み出し用装置では、超解像読み出し時にのみレーザパワーを大きくするため、超解像読み出し膜の劣化を防ぎ、多数回の超解像読み出しが可能となる。また、超解像読み出し時のレーザの周期T、線速v、スポット径(λ/NA)、パルス幅xが前記(9)及び(10)の関係を満たすことにより、超解像読み出し時のマスク領域の大きさを適当に保ち、超解像読み出し特性をよくすることができる。この装置は、本発明以外の媒体に用いても、超解像読み出しレーザパワー一定の場合より良好な結果が得られる。

【0171】

【実施例】以下、この発明を実施例によって詳細に説明する。

【0172】(実施例1)

(構成・製法)図3は、この発明の第1実施例の情報記録用薄膜を用いたディスク状情報記録媒体の断面構造を示す。この媒体は次のようにして製作された。

【0173】まず、直径13cm、厚さ1.2mmで表面に断面U字形のトラッキング溝を有するポリカーボネート基板1を形成した。次に、この基板1上に薄膜を順次、形成するため、基板1をマグネトロン・スパッタリング装置内に置いた。この装置は複数のターゲットを持ち、積層膜を順次、形成することができるものである。また、形成される膜の厚さの均一性および再現性に優れている。

【0174】マグネトロン・スパッタリング装置により、基板1上にまず(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる保護層2を膜厚約125nmとなるように形成した。続いて、保護層2上に、高融点成分であるCr₄Te₅膜(図示せず)を島状に平均膜厚3nmまで形成した後、その上にSb₁₆Te₅₅Ge₁₆Cr₁₃、すなわち((Ge₂Sb₂Te₅)₇(Cr₄Te₅)₃)の組成の記録膜3を膜厚約30nmまで形成した。この際、Cr₄Te₅ターゲットとGe₂Sb₂Te₅ターゲットとによる回転同時スパッタ法を用いた。島状Cr₄Te₅膜のサイズは2~20nm程度、島のピッチは(サイズ)×(1.5~10)が望ましい。

【0175】Cr₄Te₅膜は必ずしも形成する必要はない。その場合、記録膜3中に析出する高融点成分は、後述する初期結晶化の際に生じるもののみとなる。

【0176】次に、記録膜3上に、(ZnS)₈₀(Si

38

O₂)₂₀膜よりなる中間層4を約25nmの膜厚まで形成した後、その上に同じスパッタリング装置内でAl₉₇Ti₃膜よりなる反射層5を膜厚80nmまで形成した。こうして、第1のディスク部材を得た。

【0177】他方、まったく同様の方法により、第1のディスク部材と同じ構成を持つ第2のディスク部材を得た。第2のディスク部材は、直径13cm、厚さ1.2mmの基板1'上に順に積層された、膜厚約125nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる保護層2'、平均膜厚3nmのCr₄Te₅膜(図示せず)、膜厚約30nmのSb₁₆Te₅₅Ge₁₆Cr₁₃、すなわち((Ge₂Sb₂Te₅)₇(Cr₄Te₅)₃)の記録膜3'、膜厚約25nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる中間層4'、および膜厚80nmのAl₉₇Ti₃膜よりなる反射層5'を備えている。

【0178】その後、塩化ビニル-酢酸ビニル系ホットメルト接着剤層6を介して、前記第1および第2のディスク部材の反射層5、5'同士を貼り合わせ、図3に示すディスク状情報記録媒体を得た。

【0179】この媒体では、反射層5、5'の全面を接着すると、全面を接着しない場合に比べて書き換え可能回数を多くすることができ、また、反射層5、5'の記録領域に対応する箇所に接着剤を付けない場合、その箇所にも接着剤を付けた場合よりも少し記録感度が高くなった。

【0180】(初期結晶化)前記のようにして製作した媒体の記録膜3、3'に、次のようにして初期結晶化を行なった。なお、記録膜3'についてもまったく同様であるから、以下の説明では記録膜3についてのみ述べることとする。

【0181】媒体を1800rpmで回転させ、半導体レーザ(波長830nm)のレーザ光パワーを記録が行なわれないレベル(約1mW)に保ち、そのレーザ光を記録ヘッド中の開口数(NA)が0.55のレンズで集光し、基板1を通して記録膜3に照射した。記録膜3からの反射光を検出して、基板1のトラッキング溝の中心にレーザ光スポットの中心が常に一致するようにトラッキングを行なうと共に、記録膜3上にレーザ光の焦点が来るように、自動焦点合わせを行ないながら記録ヘッドを駆動した。

【0182】まず、初期結晶化のため、記録膜5の同一記録トラック上に、パワー12mW、13mW、14mWの連続レーザ光をそれぞれ500回照射した。最後に、パワー15mWの連続(DC)レーザ光を1000回照射した。各回の照射時間(光スポット通過時間)は、約0.1μsecである。

【0183】続いて、パワー8mWの連続レーザ光を500回照射した。各回の照射時間(光スポット通過時間)は、約0.1μsecである。この時のレーザ光パワーは5~9mWの範囲であればよい。

【0184】前記2種類のレーザ光照射のうち、パワーの低い方(8mW)の照射は省略してもよい。

【0185】このように、パワーの異なるレーザ光を照射すると、初期結晶化を充分に行なうことができる。

【0186】これらのレーザ光照射は、半導体レーザ・アレイを用いて行なうか、ガスレーザからの光ビームを複数に分割したもの、あるいは高出力ガスレーザや半導体レーザからの光ビームのスポット形状を媒体の半径方向に長い長円形にしたものを用いて行なえば、さらに好ましい。こうすると、媒体を少数回転させるだけで初期結晶化を完了することも可能となる。

【0187】複数のレーザ光スポットを用いる場合、それらレーザ光スポットを同一の記録トラック上に配置せず、媒体の半径方向に位置を少しずつズラして配置すれば、1回の照射で広い範囲を初期化することができる、消え残りが少なくなる、などの効果が得られる。

【0188】次に、円形スポットの12mWの連続レーザ光(記録の高パワー光)を1回照射する(照射時間:約0.1μsec)毎に、パワー18mWのパルス・レーザ光(記録用の高パワー光)を照射し、記録膜5を非晶質化して記録点を形成した。その後、その記録点を8mWの連続レーザ光(初期結晶化用の低パワー光)を照射して結晶化させるために、8mWの連続レーザ光を何回照射することが必要かを調査した。

【0189】その結果、12mWの連続レーザ光の照射回数が5回までは、照射回数が増加するほど、結晶化に要する前記8mWの連続レーザ光照射の回数は低下した。すなわち、照射回数が増加するほど結晶化しやすことが分かった。これは、12mWの連続レーザ光の照射により、記録膜5中に高融点成分であるCr₄Te₅の微細な結晶が多数析出し、その残部(相変化する部分)の組成が高速結晶化可能なGe₂Sb₂Te₅の組成に近づいたためと推察される。

【0190】なお、Cr₄Te₅の融点は1252°Cであり、Ge₂Sb₂Te₅の融点は630°Cである。

【0191】(記録・消去)次に、以上のようにして初期結晶化が完了した記録膜3の記録領域に、前記と同様にしてトラッキングと自動焦点合わせを行ないながら、記録用レーザ光のパワーを記録すべき情報信号に従って中間パワーレベル(8mW)と高パワーレベル(18mW)との間で変化させて情報の記録を行なった。記録すべき部分を通り過ぎると、レーザ光パワーを再生(読出し)用レーザ光の低パワーレベル(1mW)に下げたようにした。記録用レーザ光により記録領域に形成される非晶質またはそれに近い部分が、記録点となる。

【0192】記録用レーザ光の高レベルと中間レベルとのパワー比は1:0.3~1:0.8の範囲が特に好ましい。また、この他に、短時間ずつ他のパワーレベルにしてもよい。

【0193】このような記録方法では、既に情報が記録

されている部分に対して直接、新たな情報を記録すれば、新たな情報に書き換えられる。すなわち、単一の円形光スポットによるオーバーライトが可能である。

【0194】しかし、書き換え時の最初の1回転または複数回転で、前記のパワー変調した記録用レーザ光の中間パワーレベル(8mW)に近いパワー(例えば9mW)の連続光を照射して、記録されている情報をいったん消去し、その後、次の1回転で再生(読出し)用レーザ光の低パワーレベル(1mW)と記録用レーザ光の高パワーレベル(18mW)の間で、または、記録用レーザ光の中間パワーレベル(8mW)と高パワーレベル(18mW)の間で、情報信号に従ってパワー変調したレーザ光を照射して記録するようにしてもよい。このように、情報を消去してから記録するようにすれば、前に書かれていた情報の消え残りが少なく、高い搬送波対雑音比(C/N)が得られる。

【0195】このようにして消去後に再書き込みする場合は、最初に照射する連続レーザ光のパワーレベルは、前記記録用レーザ光の高レベル(18mW)を1としたとき、0.4~1.1の範囲に設定するのが好ましい。この範囲であれば、良好な書き換えが行なえるからである。

【0196】この方法は、この発明の記録膜ばかりでなく他の記録膜にも有効である。

【0197】この実施例の情報記録媒体では、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で、記録・消去を10⁵回以上繰り返すことが可能であった。また、2MHzの信号を記録した時の再生信号のC/Nは、約50dBであり、極めて良好であった。

【0198】この実施例の記録膜3で、書き換え可能回数を10⁵回以上にすることができるのは、記録膜3中に析出した高融点成分により、記録膜3の残成分(相変化部分)の流動・偏析が防止されるためと解される。

【0199】なお、記録膜3の上に形成されたZnS-SiO₂の中間層4とAl-Tiの反射層5とを省略した場合、前記よりも1桁少ない回数の記録・消去で多少の雑音増加が起こった。

【0200】(Te含有量yとの関係)前記の(Ge₂Sb₂Te₅)₇(Cr₄Te₅)₃よりなる記録膜3において、他の元素の相対的比率を一定に保ちながらTe含有量yを変化させ、記録されている情報の消去に必要なレーザ光の照射時間と、レーザ光パワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10⁵回書き換えた後の再生信号の搬送波対雑音比(C/N)の変化を測定した。その結果、次のようなデータが得られた。

【0201】

41	42
消去に必要なレーザ光照射時間	
y = 34	0.5 μ sec
y = 40	0.1 μ sec
y = 50	0.1 μ sec
y = 60	0.1 μ sec
y = 67	0.5 μ sec
y = 70	1.0 μ sec
y = 75	1.5 μ sec
y = 80	5.0 μ sec
10 ⁵ 回音換後の再生信号のC/N	10
y = 20	42 dB
y = 25	46 dB
y = 30	49 dB
y = 34	50 dB
y = 40	50 dB
y = 50	50 dB
y = 60	50 dB

この結果より、Te含有量yが25 ≤ y ≤ 75の範囲に*

結晶化温度
Sb ₃₀ Te ₆₀ Cr ₁₀
Sb ₂₈ Te ₅₈ Ge ₄ Cr ₁₀
Sb ₂₅ Te ₅₅ Ge ₁₀ Cr ₁₀
Sb ₂₂ Te ₅₁ Ge ₁₇ Cr ₁₀
Sb ₁₂ Te ₃₈ Ge ₄₀ Cr ₁₀
Sb ₂ Te ₂₈ Ge ₆₀ Cr ₁₀

ビット・エラーレートの変化

Sb ₃₀ Te ₆₀ Cr ₁₀	2倍
Sb ₂₈ Te ₅₈ Ge ₄ Cr ₁₀	2倍
Sb ₂₅ Te ₅₅ Ge ₁₀ Cr ₁₀	2倍
Sb ₂₂ Te ₅₁ Ge ₁₇ Cr ₁₀	2.5倍
Sb ₁₂ Te ₃₈ Ge ₄₀ Cr ₁₀	4倍
Sb ₂ Te ₂₃ Ge ₆₀ Cr ₁₀	5倍

この結果より、Cr以外の組成が変化しても、十分高い結晶化温度が得られ、高温多湿下においてもビット・エラーレートの変化があまり大きくないことが分かる。

【0204】図6の三角相図のSb₄₅Te₄₅Cr₁₀とGe₁₈Te₇₂Cr₁₀を結ぶCr含有量を一定とした直線②

結晶化温度
Sb ₂ Te ₇₁ Ge ₁₇ Cr ₁₀
Sb ₄ Te ₆₉ Ge ₁₇ Cr ₁₀
Sb ₈ Te ₆₇ Ge ₁₅ Cr ₁₀
Sb ₂₃ Te ₅₈ Ge ₉ Cr ₁₀
Sb ₃₀ Te ₅₄ Ge ₆ Cr ₁₀
Sb ₃₈ Te ₄₉ Ge ₃ Cr ₁₀
Sb ₄₁ Te ₄₇ Ge ₂ Cr ₁₀

ビット・エラーレートの変化

Sb ₂ Te ₇₁ Ge ₁₇ Cr ₁₀	5倍
Sb ₄ Te ₆₉ Ge ₁₇ Cr ₁₀	3倍
Sb ₈ Te ₆₇ Ge ₁₅ Cr ₁₀	2倍
Sb ₂₃ Te ₅₈ Ge ₉ Cr ₁₀	1.5倍

*において、10⁵回という多数回の書き換えによる特性変化が少ないことが分かる。

【0202】(Cr以外の元素の組成との関係)図6の三角相図のGe₆₅Te₂₅Cr₁₀とSb₃₀Te₆₀Cr₁₀を結ぶCr含有量を一定とした直線①上で組成を変化させ、一定速度で昇温した場合の未記録部分の結晶化温度と、80°C、相対湿度95%中に1000時間置いた時のビット・エラーレートの変化を測定した。その結果、次のようなデータが得られた。

10 【0203】

結晶化温度

120°C
150°C
160°C
170°C
190°C
220°C

ビット・エラーレートの変化

2倍
2倍
2倍
2.5倍
4倍
5倍

上で組成を変化させ、一定速度で昇温した場合の結晶化温度と、80°C、相対湿度95%中に1000時間置いた時のビット・エラーレートの変化を測定した。その結果、次のようなデータが得られた。

【0205】

結晶化温度

210°C
200°C
190°C
170°C
150°C
130°C
110°C

ビット・エラーレートの変化

5倍
3倍
2倍
1.5倍

43

Sb₃₀Te₅₄Ge₆Cr₁₀Sb₃₈Te₄₉Ge₃Cr₁₀Sb₄₁Te₄₇Ge₂Cr₁₀

この結果より、Cr以外の組成が変化しても、十分高い結晶化温度が得られ、高温多湿下においてもビット・エラーレートの変化があまり大きくないことが分かる。

【0206】Geの含有量pとSbの含有量xの比(p/x)を変化させ、温度80°C、相対湿度95%中に1000時間置いた時のビット・エラーレートの変化を測定したところ、次の結果が得られた。

【0207】

ビット・エラーレートの変化

(p/x) = 0.15	2.0倍
(p/x) = 0.25	1.5倍
(p/x) = 0.5	1.5倍
(p/x) = 1.0	1.5倍
(p/x) = 2.0	3.0倍

この結果より、Geの含有量pとSbの含有量xの比 *

10⁵回書き換え後の再生信号C/N

q = 0	42 dB
q = 3	46 dB
q = 4	48 dB
q = 10	50 dB
q = 20	50 dB
q = 34	48 dB

Crの含有量qを変化させると、レーザー光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10⁵回書き換えた後の再生信号の「消去比」は、次のように変化した。

【0210】ここで「消去比」とは、すでに記録された信号の上に周波数の異なる別の信号を重ね書きしたときの、重ね書き前後の信号の比をdBで表したものである。

【0211】

消去比

q = 22	25 dB
q = 34	23 dB
q = 40	20 dB
q = 50	17 dB

この結果より、Crの含有量qが増加するにつれて、消※

10⁵回書き換え後の再生信号のC/N

x = 38	48 dB
x = 30	50 dB
x = 15	50 dB
x = 8	50 dB
x = 4	48 dB
x = 2	46 dB
x = 0	45 dB

この結果より、Sbの含有量xが2%以上の範囲では、良好な再生信号のC/Nが得られることが分かる。

【0214】以上より、この実施例のSb₁₆Te₅₅Ge

44

1. 5倍

1倍

1倍

* (p/x) が、0.25 ≤ (p/x) ≤ 1.0の範囲であれば、ビット・エラーレートの変化が特に小さいことが分かる。

【0208】Cr₄Te₅の残部であるSb対Te対Geの含有量x, y, pの比を、x : y : p = 2 : 5 : 2に保ってCr₄Te₅の含有量を変化させたとき、レーザー光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10⁵回書き換えた後の再生信号のC/Nを測定したところ、Crの含有量qに関して次のような結果が得られた。

【0209】

※去比が低下することが分かる。

【0212】前記のCrを10%添加した系で、Teの含有量yを一定に保ってSbの含有量xを変化させた時、レーザー光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10⁵回書き換えた後の再生信号のC/Nは、次のように変化した。

【0213】

16Cr₁₃、すなわち(Ge₂Sb₂Te₅)₇(Cr₄Te₅)₃の記録膜3は、温度80°C、相対湿度95%中に1000時間置いた時のビット・エラーレートの変化

45

は2倍以下、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で 10^5 回書き換えた後の再生信号のC/Nおよび消去比は、それぞれ50dB以上および28dB以上であり、 2×10^5 回以上の書き換えが可能で、極めて優れた特性を持つことが分かった。

【0215】(添加元素の他の例1) Crの一部または全部に代えて、Ag, Cu, Ba, Co, La, Ni, Pt, SiおよびSrおよびランタノイド元素のうちの少なくとも一つを添加しても、上記の場合とよく似た特性が得られる。例えば、Cuを添加した場合(Cuの添加量: q)、下記のようなデータが得られた。

【0216】

書き換え可能回数

q=0	5×10^4 回
q=1.0	8×10^4 回
q=4.0	1×10^5 回
q=10.0	2×10^5 回
q=20.0	2×10^5 回
q=34.0	2×10^5 回
q=40.0	1×10^5 回

この結果より、Cuを添加すると、書き換え可能回数が顕著に増加することが分かる。

【0217】(添加元素の他の例2) Crに加えて、消去を高速化してC/Nを大きくする効果を持つTl(タリウム)を添加するのが好ましい。この場合、Crのみを添加した場合よりもC/Nがさらに大きくなり、また書換可能回数も大きくなるので、より好ましい。ただし、CrとTlの添加量の和を30原子%以下とする方が、消え残りが大きくなり、好ましい。CrとTlの添加量の和が0.5%以上、20原子%以下であれば、さらに好ましい。

【0218】例えば、 $\text{Ge}_{8.2}\text{Sb}_{16.4}\text{Te}_{64.4}\text{Tl}_{0.5}\text{Cr}_{10.5}$ 記録膜では、C/N 50dB、書換可能回数 2×10^5 回が得られた。

【0219】Tlの一部または全部に代えて、ハロゲン元素の少なくとも一つを添加してもよく似た特性が得られる。

【0220】Tlに代えてN(窒素)を添加した場合、書き換え可能回数がさらに向上する。ただし、多すぎると再生信号レベルが低下する。

【0221】(添加元素の他の例3) この他に、Tl(タリウム)をSeに置換し、他の元素の相対的比率を一定に保ちながらSeを1原子%以上、10原子%以下だけ添加すると、耐酸化性向上の効果がある。

【0222】(相変換成分の他の例) この実施例の相変換成分である $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の一部を GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 , In_3SbTe_2 , $\text{In}_{35}\text{Sb}_{32}\text{Te}_{33}$, $\text{In}_{31}\text{Sb}_{26}\text{Te}_{43}$ 、およびこれらに近い組成のうちの少なくとも一つで置き換えても、Geの一部をInに置き換えても、これに近い特性が得られる。

46

【0223】(高融点成分の他の例) 析出する高融点成分は、化合物でもよいし、元素単体や合金でもよい。この実施例の高融点成分である Cr_4Te_5 の一部または全部を LaTe_2 , La_2Te_3 , La_3Te_4 , LaTe , La_2Te_5 , La_4Te_7 , LaTe_3 , La_3Te , La_2Sb , La_3Sb_2 , LaSb , LaSb_2 , La_3Ge , La_5Ge_3 , La_4Ge_3 , La_5Ge_4 , LaGe , La_3Ge_5 , Ag_2Te , Cr_5Te_8 , Cr_2Te_3 , CrSb , Cr_3Ge , Cr_5Ge_3 , $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$, CrGe , $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$, PtTe_2 , Pt_4Te_5 , Pt_5Te_4 , Pt_4Sb , Pt_3Sb_2 , PtSb , Pt_3Ge , Pt_2Ge , Pt_3Ge_2 , PtGe , Pt_2Ge_3 , PtGe_3 , NiTe , $\text{NiTe}_{0.85}$, NiSb , Ni_3Ge , Ni_5Ge_2 , Ni_5Ge_3 , NiGe , CoTe_2 , CoSb_2 , CoSb_3 , Co_5Ge_2 , Co_5Ge_3 , CoGe , Co_5Ge_7 , CoGe_2 , Si_2Te_3 , SiSb , SiGe , CeTe , Ce_3Te_4 , Ce_2Te_3 , Ce_4Te_7 , CeTe_2 , CeTe_3 , Ce_2Sb , Ce_5Sb_3 , Ce_4Sb_5 , CeSb , CeSb_2 , Ce_3Ge , Ce_5Ge_3 , Ce_4Ge_3 , Ce_5Ge_4 , CeGe , Ce_3Ge_5 , Ce_5Si_3 , Ce_3Si_2 , Ce_5Si_4 , CeSi , Ce_3Si_5 , CeSi_2 , Cr_3Si , Cr_5Si_3 , CrSi , CrSi_3 , CrSi_2 , Co_3Si , CoSi , CoSi_2 , NiSi_2 , NiSi , Ni_3Si_2 , Ni_2Si , Ni_5Si_2 , Ni_3Si , Pt_5Si_2 , Pt_2Si , PtSi , LaSi_2 , Ag_3In , Ag_2In , Bi_2Ce , BiCe , Bi_3Ce_4 , Bi_3Ce_5 , BiCe_2 , Cd_{11}Ce , Cd_6Ce , $\text{Cd}_{58}\text{Ce}_{13}$, Cd_3Ce , Cd_2Ce , CdCe , Ce_3In , Ce_2In , Ce_{1+x}In , Ce_3In_5 , CeIn_2 , CeIn_3 , Ce_2Pb , CePb , CePb_3 , Ce_3Sn , Ce_5Sn_3 , Ce_5Sn_4 , $\text{Ce}_{11}\text{Sn}_{10}$, Ce_3Sn_5 , Ce_3Sn_7 , Ce_2Sn_5 , CeSn_3 , CeZn , CeZn_2 , CeZn_3 , $\text{Ce}_3\text{Zn}_{11}$, $\text{Ce}_{13}\text{Zn}_{58}$, CeZn_5 , $\text{Ce}_3\text{Zn}_{22}$, $\text{Ce}_2\text{Zn}_{17}$, CeZn_{11} , $\text{Cd}_{21}\text{Co}_5$, CoGa , CoGa_3 , CoSn , Cr_3Ga , CrGa , Cr_5Ga_6 , CrGa_4 , Cu_9Ga_4 , Cu_3Sn , Cu_3Zn , Bi_2La , BiLa , Bi_3La_4 , Bi_3La_5 , BiLa_2 , Cd_{11}La , $\text{Cd}_{17}\text{La}_2$, Cd_9La_2 , Cd_2La , CdLa , Ga_6La , Ga_2La , GaLa , Ga_3La_5 , GaLa_3 , In_3La , In_2La , In_5La_3 , In_xLa , InLa , InLa_2 , InLa_3 , La_5Pb_3 , La_4Pb_3 , $\text{La}_{11}\text{Pb}_{10}$, La_3Pb_4 , La_5Pb_4 , LaPb_2 , LaPb_3 , LaZn , LaZn_2 , LaZn_4 , LaZn_5 , $\text{La}_3\text{Zn}_{22}$, $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$, LaZn_{11} , LaZn_{13} , NiBi , Ga_3Ni_2 , GaNi , Ga_2Ni_3 , Ga_3Ni_5 , GaNi_3 , Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn_4 , NiZn , $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, PtBi , PtBi_2 , PtBi_3 , PtCd_2 , Pt_2Cd_9 , Ga_7Pt_3 , Ga_2Pt , Ga_3P

47

t₂, GaPt, Ga₃Pt₅, GaPt₂, GaPt₃, In₇Pt₃, In₂Pt, In₃Pt₂, InPt, In₅Pt₆, In₂Pt₃, InPt₂, InPt₃, Pt₃Pb, PtPb, Pt₂Pb₃, Pt₃Sn, PtSn, Pt₂Sn₃, PtSn₂, PtSn₄, Pt₃Zn, PtZn₂, AlS, Al₂S₃, BaS, BaC₂, CdS, Co₄S₃, Co₉S₈, CoS, CoO, Co₂O₄, Co₂O₃, Cr₂O₃, Cr₃O₄, CrO, CrS, CrN, Cr₂N, Cr₂₃C₆₃, Cr₇C₃, Cr₃C₂, Cu₂S, Cu₉S₅, CuO, Cu₂O, In₄S₅, In₃S₄, La₂S₃, La₂O₃, Mo₂C, MoC, Mn₂₃C₆, Mn₄C, Mn₇C₃, NiO, SiS₂, SiO₂, Si₃N₄, 上記高融点成分の構成元素の酸化物のうち高融点のもの、Cu₂Te, CuTe, Cu₃Sb, Mn₂Sb, MnTe, MnTe₂, Mn₅Ge₃, Mn_{3.25}Ge, Mn₅Ge, Mn₃Ge₂, Ge₃W, Te₂W, AlSb, Al₂Te₃, Fe₂Ge, FeGe₂, FeSb₂, Mo₃Sb₇, Mo₃Te₄, MoTe₂, PbTe, GePd₂, Ge₂Pd₅, Ge₉Pd₂₅, GePd₅, Pd₃Sb, Pd₅Sb₃, PdSb, SnTe, Ti₅Ge₃, Ge₃₁V₁₇, Ge₈V₁₁, Ge₃V₅, GeV₃, V₅Te₄, V₃Te₄, ZnTe, Ag₂Se, Cu₂Se, Al₂Se₃, InAs, CoSe, Mn₃In, Ni₃In, NiIn, Ni₂In₃, Ni₃In₇, PbSe, などのB群の元素を含む高融点化合物, またはそれに近い組成のもの、あるいはこれらの混合組成や混合組成に近い3元以上の化合物のうちの少なくとも一つで置き換えても、同様な結果が得られる。

【0224】これらのうちで、LaSb, CrSb, CoSb, Cr₃Te₄, LaTe₃, Cr₄Te₅, Cr₂Te₃, Cr₃Te₄, CoTe, Co₃Te₄, Cu₂Te, CuTe, Cu₃Sb, MnTe, MnTe₂, Mn₂S *

a' = 5原子%
a' = 10原子%
a' = 20原子%
a' = 30原子%

10⁵回書き換え後の消去比

a' = 30原子%
a' = 40原子%
a' = 50原子%
a' = 60原子%

この結果より、記録用薄膜中に含まれる高融点化合物の含有量a'が増加すると、書き換え可能回数は増加するが、増加し過ぎると、10⁵回書き換え後の消去比が低下することが分かった。よって、10原子% ≤ a' ≤ 50原子%の範囲が好ましいことが分かった。

【0230】(高融点成分の複素屈折率) 高融点成分の複素屈折率の実数部n₁と虚数部(消費係数)k₁は、相変成分の結晶化状態のそれらの値n₂, k₂との差

48

*bのうちの少なくとも一つが特に好ましい。少ない回数の初期結晶化で記録・消去特性が安定するためである。

【0225】(高融点成分の含有物の量) 高融点成分の析出物に含まれる酸化物、硫化物、窒化物、炭化物の含有量は、高融点成分の40原子%未満とするのが好ましく、10原子%未満とするのが特に好ましい。これらの含有量が多いと、相変成分との複素屈折率の差を小さくできなかったり、相変成分中に酸素等が拡散して記録・読み出し特性を劣化させたりする問題を生じやすい。

【0226】高融点成分の例として述べた前記の多数の化合物では、遷移金属元素の含有量v'が異なると、記録膜3の界面反射率は次のように変化した。

【0227】

界面反射率

v' = 25%	1%
v' = 35%	2%
v' = 50%	6%

この結果より、遷移金属元素の含有量v'が増加すると、界面反射率が増加することが分かる。

【0228】(記録用薄膜中の高融点化合物の含有量) 記録用薄膜中に含まれる高融点化合物の含有量a'を、その高融点化合物の構成元素の原子数の和の高融点成分の全構成元素の原子数の和に対する割合(原子%)で表わし、その含有量a'を変化させた場合、書き換え可能回数と、レーザーパワーを15%高くした厳しい条件で10⁵回書き換え後の消去比は、次のように変化した。このC/Nの変化は、主としてCレベルの変化によるものである。

【0229】

書き換え可能回数

4 × 10⁴回
1 × 10⁵回
1. 5 × 10⁵回
2 × 10⁵回

10⁵回書き換え後の消去比

30 dB
30 dB
25 dB
23 dB

$$\Delta n = (|n_1 - n_2| / n_1) \times 100,$$

$$\Delta k = (|k_1 - k_2| / k_1) \times 100$$

が異なる場合、レーザー光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10⁵回書き換え後、再生信号のC/Nは次のように変化した。このC/Nの変化は、主としてNレベルの変化によるものである。

【0231】

50

10⁵回書き換え後の再生信号のC/N

$\Delta k, \Delta n = 10\%$	49 dB
$\Delta k, \Delta n = 20\%$	48 dB
$\Delta k, \Delta n = 30\%$	47 dB
$\Delta k, \Delta n = 40\%$	46 dB
$\Delta k, \Delta n = 50\%$	43 dB

この結果より、複素屈折率の実数部と虚数部（消費係数）の差 Δn 、 Δk は小さい方が好ましいことが分かった。

【0232】（高融点成分の析出物の構成・寸法）前述したCr₄Tesなどの高融点成分は、図1（a）（b）（c）に示すような形態で記録膜3の内部に析出する。

【0233】図1（a）では、多数の粒状の高融点成分3bの析出物が独立した状態で記録膜3内に分布している。記録膜3の高融点成分3b以外の部分、すなわち残成分が相変成分3aである。高融点成分3bの膜面方向の長さ（以下、第1基準断面という）と膜面に垂直な方向の長さとは、ほぼ同じであるか、異なっているがそれら長さの差は小さい。ここでは、高融点成分3bの析出物のあるものは、記録膜3のいずれか一方の界面に接し、他のあるものはいずれの界面にも接していない。

【0234】図3の媒体では、高融点成分3bはCr₄Tes、相変成分3aはGe₂Sb₂Tesより成っている。

【0235】図1（b）では、多数の高融点成分3bの析出物が独立した状態で記録膜3内に分布している点は、図1（a）の場合と同じである。しかし、高融点成分3bが柱状に析出している点がある。すなわち、高融点成分3bの膜面方向の長さよりも、膜面に垂直な方向の長さの方が大きく、膜面に垂直な断面では柱状になっている。高融点成分3bの析出物のあるものは、記録膜3の一方の界面に接しており、他のあるものは、記録膜3の他方の界面に接している。ここでは、両方の界面に接しているものは存在していない。

【0236】図1（c）では、多数の高融点成分3bの析出物が互いに連結され、一体的になった状態で記録膜3内に分布している。すなわち、高融点成分3bが多孔質状に析出し、その高融点成分3bの多数の小孔の中に相変成分3aが埋め込まれた状態になっている。多孔質状の高融点成分3bは、記録膜3の両方の界面に接している。相変成分3aは、互いに独立した状態で記録膜3中に分布している。この状態は、図1（a）の場合において、相変成分3aと高融点成分3bとを置き換えたものに相当する。

【0237】成膜条件や初期結晶化条件により、図1の（a）～（c）の状態のいずれかが出現するが、いずれの状態であっても、高融点成分3bにより、記録膜3を加熱・溶融させた場合の相変成分3aの流動および偏析が防止され、その結果、書き換え可能回数が向上する。

【0238】この発明においては、高融点成分3bの析出物の「最大外形寸法d'」、「高さhおよびh'」、「中心間距離」、「最大孔寸法」および「最大壁厚さ」をそれぞれ次のように定義するものとする。

【0239】図1の（a）および（b）のように、高融点成分3bの析出物が独立して分布する場合、図2（b）のように、記録膜3のいずれか一方の界面から記録膜3の膜厚Tの（1/3）の距離だけ離れた位置で記録膜3の膜面に平行な断面（以下、第1基準断面という）を考え、その断面における各高融点成分3bの析出物の長さを測定する。そして、任意の方向で測定した長さの最大値を「最大外形寸法d'」とする。

【0240】「最大外形寸法d'」は、具体的には、図2（a）のように、第1基準断面における形状が円形または円形に近い場合は、析出物の直径を意味し、楕円形または楕円形に近い場合は、析出物の長径を意味し、多角形の場合は、析出物の最長の対角線の長さを意味する。

【0241】「高さh」は、記録膜3の膜面に垂直な断面（以下、第2基準断面という）を考え、その断面において、各高融点成分3bの析出物の記録膜3の膜面に垂直な方向の長さを測定する。こうして得られた長さを高融点成分3bの析出物の「高さh」とする。

【0242】この「高さh」は、図4（a）に示すように、粒状の高融点成分3bの析出物が分布する場合と、図4（b）に示すように、柱状の高融点成分3bの析出物が記録膜3の両方の界面に接して分布する場合とに適用される。

【0243】「高さh'」、「高さh''」は、前記「高さh」と同じ考え方であるが、図4（c）に示すように柱状の高融点成分3bの析出物が記録膜3の片方の界面にのみ接して分布する場合、界面に接しない場合にそれぞれ適用される点のみが異なる。

【0244】「中心間距離i」は、図2（a）に示すように、前記第1基準断面における、隣接する2つの高融点成分3bの析出物の中心間の距離の平均値を意味する。

【0245】「最大孔寸法p'」は、図1（c）に示すように、多孔質の高融点成分3bが析出する場合に適用されるもので、前記第1基準断面における高融点成分3bの析出物の各孔の大きさの最大値を意味する。

【0246】この「最大孔寸法p'」は、具体的には、図5のように、第1基準断面における孔形状が円形または円形に近い場合は、孔の直径を意味し、楕円形ま

51

たは楕円形に近い場合は、孔の長径を意味し、多角形の場合は、孔の最長の対角線の長さを意味する。

【0247】「最大壁厚さ w 」は、「最大孔寸法 p' 」と同様に、多孔質の高融点成分3bが析出する場合に適用されるもので、図5のように、前記第1基準断面において、高融点成分3bの析出物の隣接する2つの孔の間の壁の厚さの最大値を意味する。

【0248】（高融点成分の析出物の寸法との関係）高*

	書き換え可能回数
$d' = 50 \text{ nm}$	2×10^5 回
$d' = 30 \text{ nm}$	2×10^5 回
$d' = 10 \text{ nm}$	2×10^5 回
$d' = 5 \text{ nm}$	1. 5×10^5 回
$d' = 1 \text{ nm}$	4×10^4 回

10⁵回書き換え後の再生信号のC/N

$d' = 80 \text{ nm}$	46dB
$d' = 50 \text{ nm}$	47dB
$d' = 20 \text{ nm}$	49dB
$d' = 15 \text{ nm}$	49dB
$d' = 5 \text{ nm}$	50dB

この結果より、 $5 \text{ nm} \leq d' \leq 50 \text{ nm}$ の範囲が好ましいことが分かった。

【0250】図4(b)のように、柱状の高融点成分3bが記録膜3の両側の界面より析出した場合は、析出物の「高さ h 」が異なると、書き換え可能回数は次のように変化した。

【0251】

	書き換え可能回数
$h = 30 \text{ nm}$	2×10^5 回
$h = 20 \text{ nm}$	1. 5×10^5 回
$h = 10 \text{ nm}$	1×10^5 回
$h = 0 \text{ nm}$	4×10^4 回

この結果より、 $10 \text{ nm} \leq h$ の範囲が好ましいことが分かった。

【0252】図4(c)のように、柱状の高融点成分3bが記録膜3の片側の界面より析出した場合、析出物の「高さ h' 」が異なると、書き換え可能回数は次のように変化した。

【0253】

	書き換え可能回数
$h' = 20 \text{ nm}$	2×10^5 回
$h' = 10 \text{ nm}$	1. 5×10^5 回
$h' = 5 \text{ nm}$	1×10^5 回
$h' = 1 \text{ nm}$	4×10^4 回

柱状の高融点成分3bが記録膜3の界面に接していない場合、析出物の「高さ h' 」が異なると、書き換え可

	書き換え可能回数
$i = 120 \text{ nm}$	8×10^4 回
$i = 90 \text{ nm}$	1. 5×10^5 回
$i = 70 \text{ nm}$	1. 8×10^5 回

52

*融点成分3bの析出物の「最大外形寸法 d' 」が異なる場合、書き換え可能回数と、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10⁵回書き換えた後の再生信号のC/Nは、次のように変化した。このC/Nの変化は、主としてNレベルの変化によるものである。

【0249】

書き換え可能回数

$d' = 50 \text{ nm}$	2×10^5 回
$d' = 30 \text{ nm}$	2×10^5 回
$d' = 10 \text{ nm}$	2×10^5 回
$d' = 5 \text{ nm}$	1. 5×10^5 回
$d' = 1 \text{ nm}$	4×10^4 回

10⁵回書き換え後の再生信号のC/N

$d' = 80 \text{ nm}$	46dB
$d' = 50 \text{ nm}$	47dB
$d' = 20 \text{ nm}$	49dB
$d' = 15 \text{ nm}$	49dB
$d' = 5 \text{ nm}$	50dB

能回数は次のように変化した。

【0254】

	書き換え可能回数
$h' = 20 \text{ nm}$	2×10^5 回
$h' = 10 \text{ nm}$	1. 5×10^5 回
$h' = 5 \text{ nm}$	1×10^5 回
$h' = 1 \text{ nm}$	4×10^4 回

この結果より、 $5 \text{ nm} \leq h'$ 、 h' の範囲が好ましいことが分かった。

30 【0255】「中心間距離 i 」が異なる場合、書き換え可能回数と、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10⁵回書き換えた後の再生信号のC/Nは、次のように変化した。このC/Nの変化は、主としてCレベルの変化によるものである。

【0256】

53

i = 60 nm	2 × 10 ⁵ 回
i = 40 nm	2 × 10 ⁵ 回
i = 15 nm	2 × 10 ⁵ 回

10⁵回書き換え後の再生信号のC/N

i = 70 nm	50 dB
i = 40 nm	50 dB
i = 30 nm	49 dB
i = 20 nm	46 dB
i = 15 nm	45 dB
i = 10 nm	44 dB
i = 5 nm	40 dB

この結果より、20 nm ≤ i ≤ 90 nmの範囲が好ましいことが分かった。

【0257】図1(c)のように、高融点成分3bが膜面方向につながって多孔質状として析出した場合、析出物の「最大孔寸法p'」が異なると、書き換え可能回数は次のように変化した。

【0258】

書き換え可能回数

p' = 50 nm	1.5 × 10 ⁵ 回	20
p' = 60 nm	1.5 × 10 ⁵ 回	
p' = 80 nm	1 × 10 ⁵ 回	
p' = 100 nm	4 × 10 ⁴ 回	

この結果より、p' ≤ 80 nmの範囲が好ましいこと*

10⁵回書き換え後の再生信号のC/N

w = 5 nm	50 dB
w = 15 nm	49 dB
w = 20 nm	46 dB
w = 35 nm	40 dB

この結果より、w ≤ 20 nmの範囲が好ましいことが分かった。

【0261】(高融点成分の融点との関係)記録膜3中に析出する高融点成分3bの融点(m. p.)が異なると、書き換え可能回数が次のように変化するが、計算機シミュレーションにより推測できた。

【0262】

書き換え可能回数

m. p. = 600° C	7 × 10 ⁴ 回	40
m. p. = 780° C	1.5 × 10 ⁵ 回	
m. p. = 930° C	2 × 10 ⁵ 回	

この結果より、高融点成分3bの融点は780° C以上※

m. p. の差 = 0° C	1.5 × 10 ⁵ 回
m. p. の差 = 150° C	
m. p. の差 = 300° C	

この結果より、融点の差は150° C以上の範囲が好ましく、300° C以上の範囲がより好ましいことが分かった。

【0265】(高融点成分と相変化分の結晶化温度の差との関係) 毎分10° Cの一定速度で昇温し、結晶化の

54

2 × 10 ⁵ 回
2 × 10 ⁵ 回
2 × 10 ⁵ 回

*が分かった。

【0259】多孔質の高融点成分3bの「最大壁厚さw」が異なると、レーザ光パワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10⁵回書き換え後の再生信号のC/Nは、次のように変化した。このC/Nの変化は、主としてCレベルの変化によるものである。

【0260】

30 ※の範囲が好ましく、930° C以上の範囲がより好ましいことが分かった。

【0263】高融点成分3bが析出した後の残成分(相変化成分3a)の融点と、高融点成分3bの融点との差が異なると、書き換え可能回数が次のように変化することも、計算機シミュレーションにより推測できた。

【0264】

書き換え可能回数
7 × 10 ⁴ 回
1.5 × 10 ⁵ 回
2 × 10 ⁵ 回

発熱の始まる温度を測定した。その結果より、高融点成分3bと相変化を起こす低融点成分3aの結晶化温度の差sを求めると、温度差sによって書き換え可能回数は次のように変化した。

【0266】

55

書き換え可能回数

$s = 5^\circ \text{C}$	4×10^4 回
$s = 10^\circ \text{C}$	1×10^5 回
$s = 30^\circ \text{C}$	1.5×10^5 回
$s = 40^\circ \text{C}$	2×10^5 回

この結果より、融点の差は 10°C 以上の範囲が好ましく、 30°C 以上の範囲がより好ましいことが分かった。

【0267】(成膜時に被着させる高融点成分との関係) この実施例の情報記録用薄膜を製作する際に、初期 * 10

書き換え可能回数

$c' = 0 \text{ nm}$	5×10^4 回
$c' = 1 \text{ nm}$	1×10^5 回
$c' = 5 \text{ nm}$	2×10^5 回

 10^5 回書き換え後の再生信号の C/N

$c' = 1 \text{ nm}$	47 dB
$c' = 5 \text{ nm}$	47 dB
$c' = 10 \text{ nm}$	46 dB
$c' = 20 \text{ nm}$	40 dB

この結果より、 $1 \text{ nm} \leq c' \leq 10 \text{ nm}$ の範囲が好ましいことが分かった。

【0269】(その他) この実施例では、保護層 2 および中間層 4 を $\text{ZnS}-\text{SiO}_2$ により形成しているが、 $\text{ZnS}-\text{SiO}_2$ に代えて、 $\text{Si}-\text{N}$ 系材料、 $\text{Si}-\text{O}-\text{N}$ 系材料、 SiO_2 、 SiO 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO 、 La_2O_3 、 In_2O_3 、 GeO 、 GeO_2 、 PbO 、 SnO 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 TeO_2 、 WO_2 、 WO_3 、 Sc_2O_3 、 ZrO_2 などの酸化物、 TaN 、 AlN 、 Si_3N_4 、 $\text{Al}-\text{Si}-\text{N}$ 系材料 (例えば AlSiN_2) などの窒化物、 ZnS 、 Sb_2S_3 、 CdS 、 In_2S_3 、 Ga_2S_3 、 GeS 、 SnS_2 、 PbS 、 Bi_2S_3 などの硫化物、 SnSe_2 、 Sb_2Se_3 、 CdSe 、 ZnSe 、 In_2Se_3 、 Ga_2Se_3 、 GeSe 、 GeSe_2 、 SnSe 、 PbSe 、 Bi_2Se_3 などのセレン化物、 CeF_3 、 MgF_2 、 CaF_2 などの弗化物、あるいは Si 、 Ge 、 TiB_2 、 B_4C 、 B 、 C 、または、上記の材料に近い組成のものを用いてもよい。また、これらの混合材料の層やこれらの多重層でもよい。

【0270】中間層 4 を省略した場合には、記録感度が約 30% 低下し、消え残りも約 5 dB 増加した。書き換え可能回数も減少した。

【0271】中間層 4 の屈折率が 1.7 以上、2.3 以下の範囲にある場合、膜厚が 3 nm 以上、100 nm 以下の範囲、および 180 nm 以上、400 nm 以下の範囲で、それぞれ 50 dB 以上の C/N が得られた。

【0272】この実施例で反射層 5 に用いた $\text{Al}-\text{Ti}$ の代わりに、 Au 、 Ag 、 Cu 、 Al 、 Ni 、 Fe 、 Co 、 Cr 、 Ti 、 Pd 、 Pt 、 W 、 Ta 、 Mo 、 Sb の元素単体、またはこれらを主成分とする合金、あるいはこれら同志の合金よりなる層を用いてもよいし、それら

56

* の工程で、高融点成分 Cr_4Te_5 を被着させているが、その高融点成分 Cr_4Te_5 の平均膜厚 c' を次のように変えると、書き換え可能回数と、レーザ光のパワーを最適値より 15% 高くした厳しい条件で 10^5 回書き換え後の再生信号の C/N は、次のように変化した。この C/N の変化は、主として C レベルの変化によるものである。

【0268】

20 の層よりなる多重層を用いてもよいし、これらと酸化物などの他の物質との複合層などを用いてもよい。

【0273】この実施例では、表面に直接、トラッキングガイドなどの凹凸を形成したポリカーボネート基板 1 を用いているが、その代わりに、ポリオレフィン、エポキシ、アクリル樹脂、紫外線硬化樹脂層を表面に形成した化学強化ガラスなどを用いてもよい。

【0274】中間層 4、反射層 5 および保護層 2 の一部を省略した単純積層構造、例えば基板 1/保護層 2/記録膜 3、基板 1/記録膜 3/中間層 4、基板 1/記録膜 3/反射層 5 などの構成でも、従来のものに比べると、多数回書き換えを行なってもノイズ上昇が少なく、良好な結果が得られた。

【0275】以上述べたように、この実施例の情報記録用薄膜は、記録・再生・消去特性を良好に保ちながら、従来より 1 桁以上の多数回の書き換えが可能である。また、記録・消去に用いるレーザ光のパワーが低くてよいという利点もある。

【0276】(実施例 2) 実施例 1 の $\text{Sb}-\text{Te}-\text{Ge}-\text{Cr}$ 系の記録膜 5 において、 Ge を In で全部置換したものに相当する $\text{Sb}-\text{Te}-\text{In}-\text{Cr}$ 系の $\text{Cr}_{12}\text{In}_{35}\text{Sb}_{12}\text{Te}_{40}$ 、すなわち $(\text{Cr}_4\text{Te}_5)_2(\text{In}_3\text{SbTe}_2)_7$ により記録膜 5 を形成した点以外は、実施例 1 と同様にして、情報記録用薄膜を製作した。また、当該薄膜の初期結晶化と、その後の情報の記録・再生方法も実施例 1 と同様とした。

【0277】(Cr 以外の元素の組成との関係) Cr 含有量を一定として、三角相図 (図示せず) の $\text{In}_{65}\text{Te}_{25}\text{Cr}_{10}$ と $\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}\text{Cr}_{10}$ を結ぶ直線上で他の組成を変化させると、一定速度で昇温した場合の未記録部分の結晶化温度と、 80°C 、相対湿度 95% 中に 100

0時間置いた時のビット・エラーレートの変化は、次のようになった。

*【0278】

*

結晶化温度

Sb ₃₀ Te ₆₀ Cr ₁₀	120° C
Sb ₂₂ Te ₅₁ In ₁₇ Cr ₁₀	140° C
Sb ₁₈ Te ₄₇ In ₂₅ Cr ₁₀	150° C
Sb ₁₀ Te ₃₅ In ₄₅ Cr ₁₀	170° C
Sb ₇ Te ₃₃ In ₅₀ Cr ₁₀	180° C
Sb ₂ Te ₈ In ₆₀ Cr ₁₀	220° C

ビット・エラーレートの変化

Sb ₂₂ Te ₅₁ In ₁₇ Cr ₁₀	2倍
Sb ₁₈ Te ₄₇ In ₂₅ Cr ₁₀	2倍
Sb ₁₀ Te ₃₅ In ₄₅ Cr ₁₀	2倍
Sb ₇ Te ₃₃ In ₅₀ Cr ₁₀	2.5倍
Sb ₂ Te ₈ In ₆₀ Cr ₁₀	4倍

この結果より、Cr以外の組成が変化しても、十分高い結晶化温度が得られ、10⁵回という多数回の書き換えによってもビット・エラーレートの変化があまり大きくないことが分かる。

※で組成を変化させると、一定速度で昇温した場合の結晶化温度と、80° C、相対湿度95%中に1000時間置いた時のビット・エラーレートの変化は、次のようになった。

【0279】Cr含有量を一定として、同じ三角相図の

20 【0280】

Sb₆₅Te₂₅Cr₁₀とIn₄₇Te₄₃Cr₁₀を結ぶ直線上※

結晶化温度

Sb ₂ Te ₄₂ In ₄₆ Cr ₁₀	210° C
Sb ₄ Te ₄₂ In ₄₄ Cr ₁₀	200° C
Sb ₈ Te ₄₁ In ₄₁ Cr ₁₀	190° C
Sb ₁₅ Te ₃₉ In ₃₆ Cr ₁₀	180° C
Sb ₃₀ Te ₃₄ In ₂₆ Cr ₁₀	150° C
Sb ₃₈ Te ₃₂ In ₂₀ Cr ₁₀	130° C
Sb ₄₁ Te ₃₂ In ₁₇ Cr ₁₀	110° C

ビット・エラーレートの変化

Sb ₂ Te ₄₂ In ₄₆ Cr ₁₀	5倍
Sb ₄ Te ₄₂ In ₄₄ Cr ₁₀	3倍
Sb ₈ Te ₄₁ In ₄₁ Cr ₁₀	2倍
Sb ₁₅ Te ₃₉ In ₃₆ Cr ₁₀	1.5倍
Sb ₃₀ Te ₃₄ In ₂₆ Cr ₁₀	1.5倍
Sb ₃₈ Te ₃₂ In ₂₀ Cr ₁₀	1倍
Sb ₄₁ Te ₃₂ In ₁₇ Cr ₁₀	1倍

この結果より、Cr以外の組成が変化しても、十分高い結晶化温度が得られ、10⁵回という多数回の書き換えによってもビット・エラーレートの変化があまり大きくないことが分かる。

★/x)を変化させると、80° C、相対湿度95%中に1000時間置いた時のビット・エラーレートの変化は、次のようになった。

【0282】

【0281】Inの含有量pとSbの含有量xの比(p★

ビット・エラーレートの変化

(p/x) = 0.5	3.0倍
(p/x) = 1.0	2.0倍
(p/x) = 2.0	2.0倍
(p/x) = 3.0	2.0倍
(p/x) = 4.0	3.0倍

この結果より、Inの含有量pとSbの含有量xの比(p/x)が、1.0 ≤ (p/x) ≤ 3.0の範囲であ

れば、ビット・エラーレートの変化が小さいことが分かる。

59

【0283】CrをCuに代えたもの、すなわちIn-Sb-Te-Cu系において、同様にInの含有量pとSbの含有量xの比(p/x)を変化させた場合も、同様の結果が得られた。

【0284】(相変成成分の他の例) 相変成成分であるIn₃SbTe₂の一部をGe₂Sb₂Te₅, GeSb₄Te₇, GeSb₂Te₄, In₃₅Sb₃₂Te₃₃, In₃₁Sb₂₆Te₄₃のうちの少なくとも一つで置き換えても、Inの一部をGeに置き換えても、近い特性が得られる。

【0285】(高融点成分の他の例) 高融点成分であるCr₄Te₅の一部をLaTe₃, LaTe₂, La₂Te₃, La₃Te₄, LaTe, La₂Te₅, LaSb, La₄Te₇, La₃Te, La₂Sb, La₃Sb₂, LaSb₂, La₃Ge, La₅Ge₃, La₄Ge₃, La₅Ge₄, LaGe, La₃Ge₅, Ag₂Te, Cr₅Te₈, Cr₂Te₃, CrSb, Cr₃Ge, Cr₅Ge₃, Cr₁₁Ge₈, CrGe, Cr₁₁Ge₁₉, PtTe₂, Pt₄Te₅, Pt₅Te₄, Pt₄Sb, Pt₃Sb₂, PtSb, Pt₃Ge, Pt₂Ge, Pt₃Ge₂, PtGe, Pt₂Ge₃, PtGe₃, NiTe, NiTe_{0.85}, NiSb, Ni₃Ge, Ni₅Ge₂, Ni₅Ge₃, NiGe, CoTe₂, CoSb₂, CoSb₃, Co₅Ge₂, Co₅Ge₃, CoGe, Co₅Ge₇, CoGe₂, Si₂Te₃, SiSb, SiGe, CeTe, Ce₃Te₄, Ce₂Te₃, Ce₄Te₇, CeTe₂, CeTe₃, Ce₂Sb, Ce₅Sb₃, Ce₄Sb₅, CeSb, CeSb₂, Ce₃Ge, Ce₅Ge₃, Ce₄Ge₃, Ce₅Ge₄, CeGe, Ce₃Ge₅, Ce₅Si₃, Ce₃Si₂, Ce₅Si₄, CeSi, Ce₃Si₅, CeSi₂, Cr₃Si, Cr₅Si₃, CrSi, CrSi₃, CrSi₂, Co₃Si, CoSi, CoSi₂, NiSi₂, NiSi, Ni₃Si₂, Ni₂Si, Ni₅Si₂, Ni₃Si, Pt₅Si₂, Pt₂Si, PtSi, LaSi₂, Ag₃In, Ag₂In, Bi₂Ce, BiCe, Bi₃Ce₄, Bi₃Ce₅, BiCe₂, Cd₁₁Ce, Cd₆Ce, Cd₅₈Ce₁₃, Cd₃Ce, Cd₂Ce, CdCe, Ce₃In, Ce₂In, Ce_{1+x}In, Ce₃In₅, CeIn₂, CeIn₃, Ce₂Pb, CePb, CePb₃, Ce₃Sn, Ce₅Sn₃, Ce₅Sn₄, Ce₁₁Sn₁₀, Ce₃Sn₅, Ce₃Sn₇, Ce₂Sn₅, CeSn₃, CeZn, CeZn₂, CeZn₃, Ce₃Zn₁₁, Ce₁₃Zn₅₈, CeZn₅, Ce₃Zn₂₂, Ce₂Zn₁₇, CeZn₁₁, Cd₂₁Co₅, CoGa, CoGa₃, CoSn, Cr₃Ga, CrGa, Cr₅Ga₆, CrGa₄, Cu₉Ga₄, Cu₃Sn, Cu₃Zn, Bi₂La, BiLa, Bi₃La₄, Bi₃La₅, BiLa₂, Cd₁₁La, Cd₁₇La₂, Cd₉La₂, Cd₂La, CdLa, Ga₆La, Ga₂La, GaLa, Ga₃La₅, GaLa₃, In₃La, In₂La, In₅La₃, In_xLa, InLa, InLa₂, InLa₃, La₅Pb₃, La₄P

60

b₃, La₁₁Pb₁₀, La₃Pb₄, La₅Pb₄, LaPb₂, LaPb₃, LaZn, LaZn₂, LaZn₄, LaZn₅, La₃Zn₂₂, La₂Zn₁₇, LaZn₁₁, LaZn₁₃, NiBi, Ga₃Ni₂, GaNi, Ga₂Ni₃, Ga₃Ni₅, GaNi₃, Ni₃Sn, Ni₃Sn₂, Ni₃Sn₄, NiZn, Ni₅Zn₂₁, PtBi, PtBi₂, PtBi₃, PtCd₂, Pt₂Cd₉, Ga₇Pt₃, Ga₂Pt, Ga₃Pt₂, GaPt, Ga₃Pt₅, GaPt₂, GaPt₃, In₇Pt₃, In₂Pt, In₃Pt₂, InPt, In₅Pt₆, In₂Pt₃, InPt₂, InPt₃, Pt₃Pb, PtPb, Pt₂Pb₃, Pt₃Sn, PtSn, Pt₂Sn₃, PtSn₂, PtSn₄, Pt₃Zn, PtZn₂, AlS, Al₂S₃, BaS, BaC₂, CdS, Co₄S₃, Co₉S₈, CoS, CoO, Co₂O₄, Co₂O₃, Cr₂O₃, Cr₃O₄, CrO, CrS, CrN, Cr₂N, Cr₂₃C₆₃, Cr₇C₃, Cr₃C₂, Cu₂S, Cu₉S₅, CuO, Cu₂O, In₄S₅, In₃S₄, La₂S₃, La₂O₃, Mo₂C, MoC, Mn₂₃C₆, Mn₄C, Mn₇C₃, NiO, SiS₂, SiO₂, Si₃N₄, Cu₂Te, CuTe, Cu₃Sb, Mn₂Sb, MnTe, MnTe₂, Mn₅Ge₃, Mn_{3.25}Ge, Mn₅Ge₂, Mn₃Ge₂, Ge₃W, Te₂W, AlSb, Al₂Te₃, Fe₂Ge, FeGe₂, FeSb₂, Mo₃Sb₇, Mo₃Te₄, MoTe₂, PbTe, GePd₂, Ge₂Pd₅, Ge₉Pd₂₅, GePd₅, Pd₃Sb, Pd₅Sb₃, PdSb, SnTe, Ti₅Ge₃, Ge₃₁V₁₇, Ge₈V₁₁, Ge₃V₅, GeV₃, V₅Te₄, V₃Te₄, ZnTe, Ag₂Se, Cu₂Se, Al₂Se₃, InAs, CoSe, Mn₃In, Ni₃In, NiIn, Ni₂In₃, Ni₃In₇, PbSe, 上記高融点成分の構成元素の酸化物のうち高融点のもの、などの高融点化合物、またはそれに近い組成のもの、あるいはこれらの混合組成や混合組成に近い3元以上の化合物のうちの少なくとも一つで置き換えても、同様の結果が得られる。

【0286】これらのうちで、LaSb, La₂Te₃, La₃Te₄, CrSb, CoSb, Cr₃Te₄, Cr₂Te₃, Cr₃Te₄, CoTe, Co₃Te₄, Cu₂Te, CuTe, Cu₃Sb, MnTe, MnTe₂, Mn₂Sb, Cr₄Te₅のうちの少なくとも一つが特に好ましい。少ない回数の初期結晶化で記録・消去特性が安定するからである。

【0287】この実施例においても、析出する高融点成分3bは化合物でもよいし、元素単体や合金でもよい。

【0288】(高融点成分の含有物の量) 実施例1と同様に、高融点成分の析出物に含まれる酸化物、硫化物、窒化物、炭化物の含有量は、高融点成分の40原子%未満とするのが好ましく、10原子%未満とするのが特に好ましい。これらの含有量が多いと、相変成成分との複素屈折率の差を小さくできなかったり、相変成成分中に

61

酸素等が拡散して記録・再生特性を劣化させたりする問題を生じやすい。

【0289】なお、ここで述べていない事項は、実施例1と同様である。

【0290】〔実施例3〕実施例1のSb-Te-Ge-Cr系の記録膜5において、前記一般式でBまたはXで表される元素として、Crに代えてCoおよびSiを含むSb₁₆Te₃₉Ge₁₅Co₂₂Si₈すなわち(Co₃Si)₂₇(Ge₂Sb₂Te₅)₂₈により記録膜5を形成した点以外は、実施例1と同様に、情報記録用薄膜を製作した。また、当該薄膜の初期結晶化と、その後の情報の記録・再生方法も実施例1と同様とした。

【0291】この実施例では、高融点成分はCo₃Si、相変化成分はGe₂Sb₂Te₅である。

【0292】Sb対Te対Geの含有量x, y, pの比をx:y:p=2:5:2に保ってCo₃Siの含有量a(実施例1のaに対応)を変化させたとき、書き換え可能回数と、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10⁵回書き換えた後の再生信号のC/Nの変化は、実施例1と同様であった。

【0293】(相変化成分の他の例)相変化成分であるGe₂Sb₂Te₅の一部または全部をGeSb₄Te₇、GeSb₂Te₄、In₃SbTe₂、In₃₅Sb₃₂Te₃₃、In₃₁Sb₂₆Te₄₃のうちの少なくとも一つで置き換えても、Geの一部または全部をInに置き換えても近い特性が得られる。

【0294】(高融点成分の他の例)高融点成分であるCo₃Siの一部または全部をCe₅Si₃、Ce₃Si₂、Ce₅Si₄、CeSi、Ce₃Si₅、CeSi₂、Cr₅Si₃、CrSi、CrSi₃、CrSi₂、Cr₃Si、CoSi、CoSi₂、NiSi₂、NiSi、Ni₃Si₂、Ni₂Si、Ni₅Si₂、Ni₃Si、Pt₅Si₂、Pt₂Si、PtSi、LaSi₂、Bi₂Ce、BiCe、Bi₃Ce₄、Bi₃Ce₅、BiCe₂、Cd₁₁Ce、Cd₆Ce、Cd₅₈Ce₁₃、Cd₃Ce、Cd₂Ce、CdCe、Ce₂Pb、CePb、CePb₃、Ce₃Sn、Ce₅Sn₃、Ce₅Sn₄、Ce₁₁Sn₁₀、Ce₃Sn₅、Ce₃Sn₇、Ce₂Sn₅、CeSn₃、CeZn、CeZn₂、CeZn₃、Ce₃Zn₁₁、Ce₁₃Zn₅₈、CeZn₅、Ce₃Zn₂₂、Ce₂Zn₁₇、CeZn₁₁、Cd₂₁Co₅、CoGa、CoGa₃、CoSn、Cr₃Ga、CrGa、Cr₅Ga₆、CrGa₄、Cu₉Ga₄、Cu₃Sn、Cu₃Zn、Bi₂La、BiLa、Bi₃La₄、Bi₃La₅、BiLa₂、Cd₁₁La、Cd₁₇La₂、Cd₉La₂、Cd₂La、CdLa、Ga₆La、Ga₂La、GaLa、Ga₃La₅、GaLa₃、La₅Pb₃、La₄Pb₃、La₁₁Pb₁₀、La₃Pb₄、La₅Pb₄、LaPb₂、LaPb₃、LaZn、LaZn₂、LaZn₄、LaZn₅、La₃Zn₂₂、La₂Zn₁₇、LaZn₁₁、LaZn₁₃、NiBi、Ga₃Ni₂、

62

GaNi、Ga₂Ni₃、Ga₃Ni₅、GaNi₃、Ni₃Sn、Ni₃Sn₂、Ni₃Sn₄、NiZn、Ni₅Zn₂₁、PtBi、PtBi₂、PtBi₃、PtCd₂、Pt₂Cd₉、Ga₇Pt₃、Ga₂Pt、Ga₃Pt₂、GaPt、Ga₃Pt₅、GaPt₂、GaPt₃、Pt₃Pb、PtPb、Pt₂Pb₃、Pt₃Sn、PtSn、Pt₂Sn₃、PtSn₂、PtSn₄、Pt₃Zn、PtZn₂

など、前記Bで表わされる元素を2以上含む高融点化合物、またはそれに近い組成のもの、あるいはこれらの混合組成や、混合組成に近い3元以上の化合物のうちの少なくとも一つで置き換えても、同様な結果が得られる。

【0295】ここで述べていない事項については、実施例1と同様である。

【0296】〔実施例4〕

(構成・製法)図3は、この発明の第1実施例の情報記録用薄膜を用いたディスク状情報記録媒体の断面構造を示す。この媒体は次のようにして製作された。

【0297】まず、直径13cm、厚さ1.2mmで表面に断面U字形のトラッキング溝を有するポリカーボネート基板1を形成した。次に、この基板1上に順次、薄膜を形成するため、基板1をマグネトロン・スパッタリング装置内に置いた。この装置は複数のターゲットを持ち、積層膜を順次、形成することができるものである。また、形成される膜厚の均一性および再現性に優れている。

【0298】マグネトロン・スパッタリング装置により、基板1上にまず(ZnS)80%・(SiO₂)20%、すなわち(Zn₄₀S₄₀Si₇O₁₃)膜よりなる保護層2を膜厚約130nmとなるように形成した。続いて、保護層2上に、高融点成分であるCr₄Te₅膜(図示せず)を島状に平均膜厚3nmまで形成した後、その上にCr₉Ge₇Sb₂₇Te₅₇、すなわち((GeSb₄Te₇)₈(Cr₄Te₅)₂)の組成の記録膜3を膜厚約22nmまで形成した。この際、Cr₄Te₅ターゲットとGeSb₄Te₇ターゲットとによる回転同時スパッタ法を用いた。

【0299】Cr₄Te₅膜は必ずしも形成する必要はない。しかし、その場合記録膜流動がやや起こりやすくなる。Cr₄Te₅膜を形成しない場合、記録膜3中に析出する高融点成分は、後述する初期化の際に生じるもののみとなる。

【0300】次に、記録膜3上に、(ZnS)₈₀・(SiO₂)₂₀膜よりなる中間層4を約40nmの膜厚まで形成した後、その上に同じスパッタリング装置内でAl₉₇Ti₃膜よりなる反射層5を膜厚200nmまで形成した。こうして、第1のディスク部材を得た。

【0301】他方、まったく同様の方法により、第1のディスク部材と同じ構成を持つ第2のディスク部材を得た。第2のディスク部材は、直径13cm、厚さ1.2

mmの基板1'上に順に積層された、膜厚約130nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる保護層2'、平均膜厚3nmのCr₄Te₅膜(図示せず)、膜厚約22nmのCr₉Ge₇Sb₂₇Te₅₇、すなわち((GeSb₄Te₇)₈(Cr₄Te₅)₂)の記録膜3'、膜厚約40nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる中間層4'、および膜厚200nmのAl₉₇Ti₃膜よりなる反射層5'を備えている。

【0302】その後、接着剤層6を介して、前記第1および第2のディスク部材の反射層5、5'同士を貼り合わせ、図3に示すディスク状態情報記録媒体を得た。

【0303】この媒体では、反射層5、5'の全面を接着すると、全面を接着しない場合に比べて書き換え可能回数を多くすることができ、また、反射層5、5'の記録領域に対応する箇所に接着剤を付けない場合、その箇所にも接着剤を付けた場合よりも少し記録感度が高くなった。

【0304】(初期化)前記のようにして製作した媒体の記録膜3、3'に、次のようにして初期化を行なった。なお、記録膜3'についてもまったく同様であるから、以下の説明では記録膜3についてのみ述べることとする。

【0305】媒体を1800rpmで回転させ、半導体レーザ(波長830nm)のレーザ光パワーを記録が行なわれないレベル(約1mW)に保ち、そのレーザ光を記録ヘッド中の開口数(NA)が0.55のレンズで集光し、基板1を通して記録膜3に照射した。記録膜3からの反射光を検出して、基板1のトラッキング溝の中心または溝と溝の中間にレーザ光スポットの中心が常に一致するようにトラッキングを行なうと共に、記録膜3上にレーザ光の焦点が来るように、自動焦点合わせを行ないながら記録ヘッドを駆動した。

【0306】まず、初期化のため、記録膜5の同一記録トラック上に、パワー15mWの連続(DC)レーザ光を200回照射した。各回の照射時間(光スポット通過時間)は、約0.1μsecである。

【0307】続いて、パワー7mWの連続レーザ光を5回照射した。各回の照射時間(光スポット通過時間)は、約0.1μsecである。この時のレーザ光パワーは5~9mWの範囲であればよい。

【0308】前記2種類のレーザ光照射のうち、パワーの低い方(7mW)の照射は省略してもよいが、照射した方が消去特性が良い。

【0309】このように、パワーの異なるレーザ光を照射すると、初期化を充分に行なうことができる。

【0310】これらのレーザ光照射は、半導体レーザ・アレイを用いて行なうか、ガスレーザからの光ビームを複数に分割したもの、あるいは高出力ガスレーザや半導体レーザからの光ビームのスポット形状を媒体の半径方向に長い長円形にしたものを用いて行なえば、さらに好

ましい。こうすると、媒体を少数回転させるだけで初期結晶化を完了することも可能となる。

【0311】複数のレーザ光スポットを用いる場合、それらレーザ光スポットを同一の記録トラック上に配置せず、媒体の半径方向に位置を少しずつズラして配置すれば、1回の照射で広い範囲を初期化することができる、消え残りが少なくなる、などの効果が得られる。

【0312】次に、円形スポットの12mWの連続レーザ光(初期化用の高パワー光)を1回照射する(照射時間:約0.1μsec)毎に、パワー15mWのパルス・レーザ光(記録用の高パワー光)を照射し、記録膜5を非晶質化して記録点を形成した。その後、その記録点を7mWの連続レーザ光(消去用の低パワー光)を照射して結晶化させるために、7mWの連続レーザ光を何回照射することが必要かを調べた。

【0313】本実施例のディスクでは、12mWの連続レーザ光の照射回数が100回までは、照射回数が増加するほど、結晶化に要する前記7mWの連続レーザ光照射の回数は低下した。すなわち、照射回数が増加するほど結晶化しやすいことが分かった。これは、12mWの連続レーザ光の照射により、記録膜5中に高融点成分であるCr₄Te₅の微細な結晶が多数析出し、その残部(相変化する部分)の組成が高速結晶化可能なGeSb₄Te₇の組成に近づいたためと推察される。

【0314】一方、マークエッジ記録方式の信号を想定して、16T(1Tは45ns)の範囲で記録トラック上の信号書き始め位置をランダムにずらしながら2Tの記録マークと8Tのスペースの繰り返しに対応する信号Aと、8Tの記録マークと2Tのスペースの繰り返しに対応する信号Bとが交互に繰り返す信号を記録する場合、信号Aと信号Bとの切り換え部分ではマーク形成頻度が急に大きく変化するもので、記録膜が流動すると、流動して来た記録膜材料が止められて堆積したり、後方からの流入なしに記録膜材料が流出して膜厚が薄くなったりするため、再生信号波形歪みが生ずる。記録膜中の元素が偏析する場合も、同様にその元素が対積したり不足したりする。流動や偏析はある程度起こると膜厚や濃度の勾配によって逆の流動や偏析も起こりやすくなり、プレーキがかかる。従って、ディスクの使用前に記録領域より少し広めに高いパワー(15mW)連続光を繰り返し照射しておく、上記のような記録領域内での変化はある程度防止できる。従って、ディスク毎に上記の信号の多数回書き換えによる波形歪みの大きさを指標にして、上記の連続光の繰り返し照射必要回数を求めた。上記のように、結晶化速度が十分大きくなるための照射の必要回数と、波形歪みが小さくなるための照射の必要回数の大きい方がそのディスクの初期化必要回数である。本実施例のディスクでは結晶化速度が十分大きくなるための必要回数の方が大きく、100回が必要初期化照射回数であった。

65

【0315】なお、 Cr_4Te_5 の融点は 1252°C であり、 GeSb_4Te_7 の融点は 605°C である。

【0316】(Ge含有量aとの関係1: $-\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ 付近) 図10の三角相図の $\text{Ge}_{65}\text{Te}_{25}\text{Cr}_{10}$ と $\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}\text{Cr}_{10}$ を結ぶCr含有量を一定とした直線*

組成	結晶化温度	レーザ照射回数
$\text{Sb}_{30}\text{Te}_{60}\text{Cr}_{10}$	120°C	200回以下
$\text{Ge}_2\text{Sb}_{29}\text{Te}_{59}\text{Cr}_{10}$	130°C	200回以下
$\text{Ge}_4\text{Sb}_{28}\text{Te}_{58}\text{Cr}_{10}$	150°C	200回以下
$\text{Ge}_{10}\text{Sb}_{25}\text{Te}_{55}\text{Cr}_{10}$	160°C	200回以下
$\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{23}\text{Te}_{52}\text{Cr}_{10}$	170°C	500回
$\text{Ge}_{17}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{51}\text{Cr}_{10}$	170°C	2000回
$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{18}\text{Te}_{47}\text{Cr}_{10}$	180°C	5000回

この結果より、 $0.02 \leq a \leq 0.19$ の範囲において、適当な結晶化温度が得られ、初期化のためのレーザ照射回数を低減することができる。

【0318】(Sb含有量bとの関係1: $-\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ 付近) 図10の三角相図の $\text{Sb}_{45}\text{Te}_{45}\text{Cr}_{10}$ と

組成	結晶化温度	レーザ照射回数
$\text{Ge}_{17}\text{Sb}_2\text{Te}_{71}\text{Cr}_{10}$	210°C	5000回
$\text{Ge}_{17}\text{Sb}_4\text{Te}_{69}\text{Cr}_{10}$	200°C	1000回
$\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{10}\text{Te}_{66}\text{Cr}_{10}$	180°C	500回
$\text{Ge}_{10}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{60}\text{Cr}_{10}$	170°C	200回以下
$\text{Ge}_7\text{Sb}_{26}\text{Te}_{57}\text{Cr}_{10}$	160°C	200回以下
$\text{Ge}_5\text{Sb}_{33}\text{Te}_{52}\text{Cr}_{10}$	150°C	200回以下
$\text{Ge}_3\text{Sb}_{36}\text{Te}_{51}\text{Cr}_{10}$	140°C	200回以下
$\text{Ge}_2\text{Sb}_{40}\text{Te}_{48}\text{Cr}_{10}$	120°C	200回以下

この結果より、 $0.04 \leq b \leq 0.4$ の範囲において、適当な結晶化温度が得られ、初期化のためのレーザ照射回数を低減することができる。

【0320】(Te含有量cとの関係1: $-\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ 付近) 図10の三角相図の $\text{Sb}_{15}\text{Te}_{75}\text{Cr}_{10}$ と $\text{Ge}_{30}\text{Sb}_{60}\text{Cr}_{10}$ を結ぶCr含有量を一定とした直線★

組成	レーザ光照射時間	10 ⁵ 回書き換えた後の再生信号のC/N
$\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{36}\text{Te}_{40}\text{Cr}_{10}$	0.5 μsec	44 dB
$\text{Ge}_{12}\text{Sb}_{33}\text{Te}_{45}\text{Cr}_{10}$	0.2 μsec	48 dB
$\text{Ge}_{11}\text{Sb}_{31}\text{Te}_{48}\text{Cr}_{10}$	0.1 μsec	50 dB
$\text{Ge}_8\text{Sb}_{27}\text{Te}_{55}\text{Cr}_{10}$	0.1 μsec	50 dB
$\text{Ge}_5\text{Sb}_{22}\text{Te}_{63}\text{Cr}_{10}$	0.5 μsec	50 dB
$\text{Ge}_3\text{Sb}_{19.5}\text{Te}_{67.5}\text{Cr}_{10}$	1.0 μsec	50 dB
$\text{Sb}_{15}\text{Te}_{75}\text{Cr}_{10}$	3.0 μsec	50 dB

この結果より、 $0.5 \leq c \leq 0.75$ の範囲において、消去に必要なレーザ光の照射時間を少なくでき、レーザ光パワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10⁵回書き換えた後の再生信号の搬送波対雑音比(C/N)を良くできる。

【0322】(Cr含有量dとの関係1: $-\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ 付近) Cr_4Te_5 の残部であるGe対Sb対Te

10⁵回書き換後の再生信号C/N

66

*①上で組成を変化させ、一定速度で昇温した場合の未記録部分の結晶化温度と、初期化のためのレーザ照射回数を測定した。その結果、次のようなデータが得られた。

【0317】

※ $\text{Ge}_{18}\text{Te}_{72}\text{Cr}_{10}$ を結ぶCr含有量を一定とした直線②上で組成を変化させ、一定速度で昇温した場合の結晶化温度と、初期化のためのレーザ照射回数を測定した。その結果、次のようなデータが得られた。

【0319】

★③上で組成を変化させ、記録されている情報の消去に必要なレーザ光の照射時間と、レーザ光パワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10⁵回書き換えた後の再生信号の搬送波対雑音比(C/N)の変化を測定した。その結果、次のようなデータが得られた。

【0321】

の含有量a, b, cの比を、 $a:b:c=1:4:7$ に保って Cr_4Te_5 の含有量を変化させたとき、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10⁵回書き換えた後の再生信号のC/Nを測定したところ、Crの含有量dに関して次のような結果が得られた。

【0323】

67

d = 0	42 dB
d = 3	48 dB
d = 10	50 dB
d = 20	50 dB
d = 34	48 dB

Crの含有量dを変化させると、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で初期化回数を200回として、信号を1回記録後、1回オーバーライトした時の再生信号の「消去比」は、次のように変化した。

【0324】ここで「消去比」とは、すでに記録された*10

信号を1回記録後、1回オーバーライトした時の再生信号の消去比

d = 10	28 dB
d = 20	25 dB
d = 30	25 dB
d = 40	20 dB

この結果より、Crの含有量dが増加するにつれて、消去比が低下することが分かる。

【0326】この結果より、 $0.03 \leq d \leq 0.3$ の範囲において、消去に必要なレーザ光の照射時間を少なくでき、レーザ光パワーを最適値より15%高くした厳しい条件で 10^5 回書き換えた後の再生信号の搬送波対雑音比(C/N)を良くできる。

【0327】記録用薄膜の平均組成を、元素単体または※

*信号の上に周波数の異なる別の信号を重ね書きしたときの、重ね書き前後の信号の比をdBで表したものである。

【0325】

※化合物組成の低融点成分Lと元素単体または化合物組成の高融点成分Hにより

$L_j H_k$

20の式で表わし、その含有量kを変化させた場合、結晶化温度とレーザパワーを15%高くした厳しい条件で 10^5 回書き換えた後の再生信号のC/Nは、次のように変化した。

【0328】

10⁵回書き換えた後の

組 成	再生信号のC/N	結晶化温度
(GeSb ₄ Te ₇) ₉₅ (Cr ₄ Te ₅) ₅	45 dB	170℃
(GeSb ₄ Te ₇) ₉₀ (Cr ₄ Te ₅) ₁₀	48 dB	170℃
(GeSb ₄ Te ₇) ₈₀ (Cr ₄ Te ₅) ₂₀	50 dB	160℃
(GeSb ₄ Te ₇) ₆₅ (Cr ₄ Te ₅) ₃₅	50 dB	150℃
(GeSb ₄ Te ₇) ₅₀ (Cr ₄ Te ₅) ₅₀	50 dB	130℃
(GeSb ₄ Te ₇) ₄₀ (Cr ₄ Te ₅) ₆₀	49 dB	120℃

この結果より、 $20 \leq k/(j+k) \leq 40$ の範囲が好ましいことが分かった。

【0329】(成膜時に被着させる高融点成分との関係)この実施例の情報記録用薄膜を製作する際に、初期の工程で、高融点成分Cr₄Te₅を被着させているが、その高融点成分Cr₄Te₅の平均膜厚zを次のように変★

★えると、書き換え可能回数と、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で 10^5 回書き換えた後の再生信号のC/Nは、次のように変化した。このC/Nの変化は、主としてCレベルの変化によるものである。

【0330】

書き換え可能回数

z = 0 nm	5 × 10 ⁴ 回
z = 1 nm	1 × 10 ⁵ 回
z = 5 nm	2 × 10 ⁵ 回

10⁵回書き換え後の再生信号のC/N

z = 1 nm	47 dB
z = 5 nm	47 dB
z = 10 nm	46 dB
z = 20 nm	40 dB

この結果より、 $1 \text{ nm} \leq z \leq 10 \text{ nm}$ の範囲が好ましいことが分かった。

【0331】(その他、保護層および中間層および反射

層材質)この実施例では、保護層2および中間層4をZnS-SiO₂により形成しているが、ZnS-SiO₂に代えて、Si-N系材料、Si-O-N系材料、Si

O₂, SiO, TiO₂, Ta₂O₅, Al₂O₃, Y₂O₃, CeO, La₂O₃, In₂O₃, GeO, GeO₂, PbO, SnO, SnO₂, Bi₂O₃, TeO₂, WO₂, WO₃, Sc₂O₃, ZrO₂などの酸化物, TaN, AlN, Si₃N₄, Al-Si-N系材料(例えばAlSiN₂)などの窒化物, ZnS, Sb₂S₃, CdS, In₂S₃, Ga₂S₃, GeS, SnS₂, PbS, Bi₂S₃, などの硫化物, SnSe₂, Sb₂Se₃, CdSe, ZnSe, In₂Se₃, Ga₂Se₃, GeSe, GeSe₂, SnSe, PbSe, Bi₂Se₃などのセレン化物, CeF₃, MgF₂, CaF₂などの弗化物、あるいはSi, Ge, TiB₂, B₄C, B, C, または、上記の材料に近い組成のものを用いてもよい。また、これらの混合材料の層やこれらの多重層でもよい。

【0332】多重層の場合、ZnSを70モル%以上含む材料、例えば(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀と、Si, Geのうちの少なくとも一者を70原子%以上含む材料、例えばSi、あるいはSiの酸化物、例えばSiO₂との2層膜が好ましい。この場合、記録感度低下を防ぐため、ZnS-SiO₂層の方を記録膜側に設け、その厚さを3nm以上とする。また、SiO₂などの層の低熱膨張係数による記録膜流動抑制効果を発揮させるために、厚さ10nm以下が好ましい。この2層膜は保護層2の代わりに設けると好ましいが、中間層4の代わりに設けてもよい。保護層2の代わりとしてはSiO₂などの層の厚さが50nm以上250nm以下が好ましい。中間層の代わりに2層膜を設ける場合は、SiO₂層の膜厚は10nm以上80nm以下が好ましい。これらの2層膜を設けることは、本発明の記録膜を用いる場合だけでなく、他の相変化記録膜を用いる場合にも好ましい。

【0333】また、ZnS-SiO₂と基板側にAu層を設けた2層膜にすると反射率決定の自由度が増すため、好ましい。このときのAu層の厚さは30nm以下が好ましい。Auの代わりにたとえばAu-Co, Au-Cr, Au-Ti, Au-Ni, Au-AgなどAuを主成分とする混合材料を用いてもよい。

【0334】中間層4を省略した場合には、記録感度が約30%低下し、消え残りも約5dB増加した。書き換え可能回数も減少した。

【0335】中間層4の屈折率が1.7以上、2.3以下の範囲にある場合、膜厚が3nm以上、100nm以下の範囲、および180nm以上、400nm以下の範囲で、それぞれ50dB以上のC/Nが得られた。

【0336】この実施例で反射層5に用いたAl-Tiの代わりに、反射層の材料としては、Si-Ge混合材料が、記録マーク部分の光吸収率を記録マーク以外の部分の光吸収率より小さくできるので、光吸収率差による消え残りを防止でき、さらに書き換え可能回数が低下しない。Geの含有量は10原子%以上80原子%以下が

書き換え可能回数が低下が生じにくい。

【0337】次いで、Si-SnまたはSi-In混合材料、あるいはこれら混合材料の2種以上の混合材料でも同様の結果が得られた。これらの反射層材料は、本発明の相変化膜ばかりでなく、他の相変化膜を用いる場合の反射層材料として用いても、従来の反射層材料に比べて、書き換え可能回数が低下しない。

【0338】さらに、Si, Ge, C, Au, Ag, Cu, Al, Ni, Fe, Co, Cr, Ti, Pd, Pt, W, Ta, Mo, Sbの元素単体、またはこれらを主成分とする合金、あるいはこれら同志の合金よりなる層を用いてもよいし、それらの層よりなる多重層を用いてもよいし、これらと酸化物などの他の物質との複合層などを用いてもよい。

【0339】この実施例では、表面に直接、トラッキングガイドなどの凹凸を形成したポリカーボネート基板1を用いているが、その代わりに、ポリオレフィン、エポキシ、アクリル樹脂、紫外線硬化樹脂層を表面に形成した化学強化ガラスなどを用いてもよい。

【0340】中間層4、反射層5および保護層2の一部を省略した単純積層構造、例えば基板1/保護層2/記録膜3、基板1/記録膜3/中間層4、基板1/記録膜3/反射層5などの構成でも、従来のものに比べると、多数回書き換えを行なってもノイズ上昇が少なく、良好な結果が得られた。

【0341】以上述べたように、この実施例の情報記録用薄膜は、記録・再生・消去特性を良好に保ちながら、従来より多数回の書き換えが可能である。また、記録・消去に用いるレーザ光のパワーが低くてよいという利点もある。

【0342】なお、ここで述べていない事項は、実施例1と同様である。

【0343】〔実施例5〕実施例1のGe-Sb-Te-Cr系の記録膜5においてGe₅₀Te₅₀組成付近の組成Ge₄₀Sb₁₀Te₄₀Cr₁₀により記録膜5を形成した。構造は、保護層の下に金属層を15nm、保護層を20nm、記録膜を20nm、中間層を40nm、反射層を70nm形成した。材料は、金属層と反射層にAuを使用した。それ以外は、実施例1と同様にして、情報記録用薄膜を作製した。また、当該薄膜の初期化と、その後の情報の記録再生方法も実施例と同様とした。

【0344】(Sb含有量bとの関係-2:GeTe組成付近)図11の三角相図のGe₄₅Te₄₅Cr₁₀とSb₉₀Cr₁₀を結ぶCr含有量を一定とした直線④上で組成を変化させ、非晶質化させた時と結晶化させた時の反射率差を測定した。その結果、次のようなデータが得られた。

【0345】

組 成	反射率差
$\text{Ge}_{45}\text{Te}_{45}\text{Cr}_{10}$	50%
$\text{Ge}_{43}\text{Sb}_4\text{Te}_{43}\text{Cr}_{10}$	51%
$\text{Ge}_{40}\text{Sb}_{10}\text{Te}_{40}\text{Cr}_{10}$	51%
$\text{Ge}_{37}\text{Sb}_{18}\text{Te}_{37}\text{Cr}_{10}$	44%
$\text{Ge}_{35}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{35}\text{Cr}_{10}$	30%

これより、GeTe組成付近においては、 $0 \leq b \leq 0.2$ の範囲で高反射率差が得られることがわかった。Sbを $0.01 \leq b \leq 0.2$ の範囲で添加すると、60相対湿度80%におけるクラック発生を防止できた。しかし、Sbを添加しない膜より細かい組成制御が要求される。

【0346】(Ge, Te含有量a, cとの関係-2: GeTe組成付近) 図11の三角相図の $\text{Sb}_{10}\text{Te}_{80}\text{Cr}_{10}$ と $\text{Ge}_{80}\text{Sb}_{10}\text{Cr}_{10}$ を結ぶCr含有量を一定とした直線⑤上で組成を変化させ、非晶質化させた時と結晶化させた時の反射率差を測定した。その結果、次のようなデータが得られた。

【0347】

*

10⁵回書換え後の再生信号C/N

d = 0	42 dB
d = 3	48 dB
d = 10	50 dB
d = 20	50 dB
d = 34	48 dB

Crの含有量dを変化させると、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で初期化回数を200回として、信号を1回記録後、1回オーバーライトした時の再生信号の「消去比」は、次のように変化した。

【0350】ここで「消去比」とはすでに記録された信※

信号を1回記録後、1回オーバーライトした時の再生信号の消去比

d = 10	28 dB
d = 20	25 dB
d = 30	25 dB
d = 40	20 dB

この結果より、Crの含有量dが増加するにつれて、消去比が低下することが分かる。

【0352】この結果より、 $0.03 \leq d \leq 0.3$ の範囲において、十分高い消去比が得られ、レーザ光パワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10⁵回書き換えた後の再生信号の搬送波対雑音比(C/N)を良くできる。

【0353】なお、ここで述べていない事項は、実施例1と同様である。

【0354】〔実施例6〕実施例1の記録膜5において、前記高融点成分が膜厚方向に変化した記録膜を形成した点以外は、実施例1と同様にして情報記録用薄膜をスパッタ時間 スパッタパワー (W)

組 成	反射率差
$\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{10}\text{Te}_{65}\text{Cr}_{10}$	35%
$\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{Te}_{60}\text{Cr}_{10}$	45%
$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Te}_{55}\text{Cr}_{10}$	50%
$\text{Ge}_{40}\text{Sb}_{10}\text{Te}_{40}\text{Cr}_{10}$	51%
$\text{Ge}_{55}\text{Sb}_{10}\text{Te}_{25}\text{Cr}_{10}$	46%
$\text{Ge}_{60}\text{Sb}_{10}\text{Te}_{20}\text{Cr}_{10}$	36%

これより、GeTe組成付近においては、 $0.25 \leq a \leq 0.65$, $0.35 \leq c \leq 0.75$ の範囲で高反射率差が得られることがわかった。

【0348】(Cr含有量dとの関係-2: GeTe組成付近) Cr₄Te₅の残部であるGe対Sb対Teの含有量a, b, cの比を、a:b:c=4:1:4に保ってCr₄Te₅の含有量を変化させたとき、レーザ光のパワーを最適値より15%高くした厳しい条件で10⁵回書き換えた後の再生信号のC/Nを測定したところ、Crの含有量dに関して次のような結果が得られた。

【0349】

※号の上に周波数の異なる別の信号を重ね書きしたときの、重ね書き前後の信号の比をdBで表したものである。

【0351】

作製した。また、その他は1実施例の用いたディスク状情報記録媒体と同様に作製した。初期化、その後の記録・再生方法も実施例1と同様にした。

【0355】(構成・製法) 前記高融点成分の含有量が膜厚方向に変化した記録膜の形成には、マグネトロン・スパッタリング装置による、Cr₄Te₅ターゲットとGeSb₄Te₇ターゲットとの回転同時スパッタ法を用いた。この際、始めにCr₄Te₅膜を3nm形成しておき、その後次に示すようにGeSb₄Te₇ターゲットに印加する電圧を一定にし、Cr₄Te₅ターゲットに印加する電圧を徐々に下げていった。

【0356】

光入射側からの Cr₄Te₅含有

73

74

量 (秒)	GeSb ₄ Te ₇ ターゲット	Cr ₄ Te ₅ ターゲット	記録膜厚 (nm)	(原子%)
0~9	49	150	0~6	50
10~20	49	100	6~12	40
21~33	49	65	13~18	30
34~47	49	40	19~24	20
48~63	49	20	24~30	10

この他にも、Cr₄Te₅ターゲットに印加する電圧を一定にし、GeSb₄Te₇ターゲットに印加する電圧を徐々に上げていっても、高融点成分の含有量が膜厚方向に変化した記録膜を形成できる。印加電圧は徐々に変化させた方が、記録特性が良かった。また、インラインスパッタ装置において、Cr₄Te₅組成の面積とGeSb₄Te₇組成の面積を徐々に変化させたターゲットを仕様し同様に作製できる。この記録膜を持つディスクを作製した。

【0357】このディスクは、実施例1のように高融点成分の含有量が膜厚方向に一定の記録膜に比べ、作製が複雑になるが、初期化のためのレーザ照射回数を低減できた。

【0358】ここで述べていない事項については、実施例1と同様である。

【0359】〔実施例7〕図12は、本発明による超解像読み出し膜を用いたディスクの構造断面図の一例を示したものである。

【0360】図12のディスクの製造にあたっては、まず、直径13cm、厚さ1.2mmの、凹凸で情報が記録されたポリカーボネイト基板11を形成した。次に、この基板を複数のターゲットを備えて順次積層膜を形成でき、また、膜厚の均一性、再現性のよいマグネトロンスパッタリング装置内に取付け、この基板上に厚さ125nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀層12を形成した。続いて、Cr₄Te₅ターゲットを高周波電源で、GeSb₂Te₄ターゲットを直流電源で同時スパッタして、超解像読み出し膜である(Cr₄Te₅)₂₀(GeSb₂Te₄)₈₀膜13を30nm形成した。次に(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀層14を20nm、Al₉₇Ti₃層15を100nmの膜厚に順次積層した。その後、この上に接着層16を介してポリカーボネイト基板11'を貼りあわせた。

【0361】一般に、薄膜に光を照射すると、薄膜の表面からの反射光と薄膜の裏面からの反射光との重ね合わせにより干渉が生じる。そこで、超解像読み出し用薄膜の反射率の変化を大きくしたい場合には、薄膜に近接して光を反射する「反射層」を設けることにより、干渉の効果を大きくすることができる。なお、光を吸収する吸収層としてもよい。図1のAl₉₇Ti₃層15は、この反射層の役割を果たす。

【0362】干渉の効果をより大きくするためには、超解像読み出し用薄膜と反射層の間に「中間層」を設ける

のが好ましい。中間層は、超解像読み出し時に超解像読み出し用薄膜と反射層との間で相互拡散が起こるのを防止する作用、及び反射層への熱の逃げを減少させて読み出し感度を高め、また超解像読み出し後に膜を結晶化させる働きがある。図12の(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀層14はこの中間層の作用をする。

【0363】前記超解像読み出し用薄膜13の少なくとも一方の界面は、他の物質に密着して保護されているのが好ましく、両側の界面が保護されていればさらに好ましい。この保護は、基板により行なってもよいし、基板とは別に形成した保護層により行なってもよい。「保護層」の形成により、超解像読み出し時の薄膜の変形に起因するノイズ増加を防止することができる。図12の(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀層12はこの保護層の作用をする。

【0364】超解像読み出し膜13の厚さは、図13に示す結晶化状態と非晶質状態の反射率の測定結果より決定した。図2に示されるように、膜厚が30nmのとき、結晶化状態の反射率が非晶質状態より大きく、結晶化状態と非晶質状態の反射率差が最大になるため、(Cr₄Te₅)₂₀(GeSb₂Te₄)₈₀膜13の膜厚は30nmに設定した。

【0365】上記のように作製したディスクはまず、次のようにして初期化を行なった。フラッシュ光で、予備結晶化を行なったあとディスクを1800rpmで回転させ、半導体レーザの光強度を超解像読み出しが行なわれないレベル(約1mW)に保ち、記録ヘッド中のレンズで集光して基板11を通して読み出し膜13に照射し、反射率を検出することによって、トラッキング用の溝の中心に光スポットの中心が常に一致するようにヘッドを駆動した。このようにトラッキングを行いながら、さらに超解像読み出し膜上に焦点が合うように自動焦点合わせを行い、まず初期結晶化のため、同一トラック上にパワー11mWの連続レーザ光を5回照射した。この照射パワーは9~18mWの範囲でよい。続いて6mWの連続レーザ光を3回照射した。この照射パワーは4~9mWの範囲でよい。上記2種類の照射は1回以上であればよいが、パワーの高いほうの照射は2回以上がより好ましい。

【0366】高融点成分を含む超解像読み出し膜では、C/Nを良くするためには、初期結晶化を十分に行うことが重要である。このため初期結晶化は低パワーでの照射を重点的に行い、同一トラック上にパワー6mWの連

75

続レーザー光を500回照射し、続いて11mWの連続レーザー光を3回、6mWの連続レーザー光を10回照射した。時間がかかるが、6mW500回、11mW3回のレーザー照射を数回繰り返すと、さらにC/N及び超解像読み出し可能回数が増加した。

【0367】これらの照射は、半導体レーザーアレイで行うか、ガスレーザーからの光ビームを複数に分割したもの、あるいは高出力ガスレーザーや半導体レーザーからの光ビームをディスクの半径方向に長く整形した長円ビームで行うと、ディスクの1回転で全てのトラックに対して同時に行うことも可能である。複数の光スポットを同一トラック上に配置せず、ディスクの半径方向に位置を少しずつして配置すれば、広い範囲をイニシャライズすることができ、消え残りが少なくなるなどの効果がある。

【0368】また、初期化の最後に、溝間にトラッキングを行いながら連続レーザー光を照射する方法で、トラック周辺部も結晶化を行うと、クロストークを2dB低減することができた。結晶化にあたっては、パワーを6mWにして連続光の照射を行った。

【0369】超解像効果による超解像読み出しの原理は、次の通りである。図8において、31はレーザー光などの光スポット、32a、32bは基板1の表面に形成された記録マークである。光スポット径は、光強度がそのピーク強度の $(1/e^2)$ になる位置での光ビームの直径として定義される。記録マークの最小ピッチは、光スポット31のスポット径よりも小さく設定されている。

【0370】光スポット内の高温領域では、超解像読み出し膜中の少なくとも相変化成分 $GeSb_2Te_4$ が融解して、複素屈折率の実数部 n または虚数部 k の少なくとも一方が低下するため、反射率の低下が起こる。そこで、光スポット31内には2つの記録マーク32a、3*

マークサイズ (μm)	超解像読み出し膜あり (dB)	超解像読み出し膜なし (dB)
0.3	30	—
0.4	43	30
0.5	47	35
0.6	49	40
0.7	50	46
0.8	50	50

保護膜、中間層のうちの少なくとも一者に用いているZnS-SiO₂の代わりにSi-N系材料、Si-O-N系材料、SiO₂、SiO、TiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、CeO、La₂O₃、In₂O₃、GeO、GeO₂、PbO、SnO、SnO₂、Bi₂O₃、TeO₂、WO₂、WO₃、Sc₂O₃、ZrO₂やTa₂N、AlN、AlSiN₂、Si₃N₄などのAl-Si-N系材料などの酸化物や窒化物、ZnS、Sb₂S₃、CdS、In₂S₃、Ga₂S₃、GeS、SnS₂、PbS、Bi₂S

76

*2bがあるにもかかわらず、超解像読み出し層13によって高温領域35内にある記録マーク32bが隠されるため、実際には記録マーク32aのみが検出される。換言すれば、実際の検出範囲34が、図8のように、光スポット31の円形の領域からマスクとして働く範囲33、すなわち光スポット31と高温領域35の重複箇所を除いた三日月形の領域となる。こうして、光スポット径より小さい記録マークを超解像読み出しすることが可能となる。

10 【0371】超解像読み出しを行う部分では、レーザーパワーを8mWにして一定に保ち、超解像読み出しを行った。このパワーは、超解像読み出し膜の融点により異なる。超解像読み出し部分を通り過ぎれば、レーザーパワーを1mWに下げてトラッキング及び自動焦点合わせを続けた。レーザーパワーを1mWに下げるとは、マスク層の劣化を防ぐのに効果があった。なお、超解像読み出し中もトラッキング及び自動焦点合わせは継続される。トラッキング及び自動焦点合わせ用レーザーパワー P_t と超解像読み出し用レーザーパワー P_r の関係は次式に示される範囲内で、良好な超解像読み出し特性が得られた。

$$【0372】P_r/P_t \geq 2$$

超解像読み出し後、超解像読み出し膜が非晶質化したままになるディスクでは、結晶化しておく必要があった。読み出し後、再び結晶化する膜組成のディスクについては、結晶化は不要であった。

【0373】本実施例の超解像読み出し膜を用いたディスクと超解像読み出し膜を用いないディスクで、異なるサイズのマークを超解像読み出した際のC/Nを比較したところ、次のように本実施例の超解像読み出し膜を用いたディスクにおいて微小マークの超解像効果がみられた。

【0374】

3、などの硫化物、SnSe₂、Sb₂Se₃、CdSe、ZnSe、In₂Se₃、Ga₂Se₃、GeSe、GeSe₂、SnSe、PbSe、Bi₂Se₃等のセレン化物、CeF₃、MgF₂、CaF₂などの弗化物、またはSi、Ge、TiB₂、B₄C、B、C、またはここで述べたすべての保護膜用材料に近い組成のものを用いてもよい。また、アクリル樹脂、ポリカーボネイト、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、ポリイミド、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ

77

4フッ化エチレン(テフロン)、などのフッ素樹脂などにより形成することができる。ホットメルト接着剤として知られているエチレン-酢酸ビニル共重合体などや、接着剤などでもよい。これらの樹脂の少なくとも1つを主成分とする紫外線硬化樹脂で形成してもよい。有機物の基板で保護層を兼ねてもよい。あるいは、これらの混合材料層または多重層でもよい。中間層を省略した場合には、超解像読み出し感度が約30%低下し、超解像読み出し可能回数も減少した。中間層の屈折率は、1.7以上2.3以下の範囲で、膜厚は、3nm以上400nm以下の範囲で48dB以上のC/Nが得られた。

【0375】反射層に用いたAl-Tiの代わりにAu, Ag, Cu, C, Si, Ge, Al, Ni, Fe, Co, Cr, Ti, Pd, Pt, W, Ta, Mo, Sbの単体、またはこれらを主成分とする合金、化合物、混合物あるいはこれら同志の合金の層、あるいは多重層、これらと酸化物などの他の物質との複合層などを用いてもよい。

【0376】基板として表面に直接トラッキングガイド*

膜 組 成 消費係数kの変化量 10⁵回超解像読み出し後の再生信号のC/N

(Cr ₄ Te ₅) ₈₀ (GeSb ₂ Te ₄) ₂₀	△k' = 5%	37dB
(Cr ₄ Te ₅) ₆₀ (GeSb ₂ Te ₄) ₄₀	△k' = 10%	42dB
(Cr ₄ Te ₅) ₄₀ (GeSb ₂ Te ₄) ₆₀	△k' = 20%	46dB
(Cr ₄ Te ₅) ₂₀ (GeSb ₂ Te ₄) ₈₀	△k' = 30%	48dB

この結果より、20% ≤ △k' の範囲が好ましいことが分かる。

【0380】【実施例9】高融点成分を超解像読み出し膜に入れると、超解像読み出し可能回数が向上した。この時の超解像読み出し膜中の融点の差(Δm. p = 高融*

高融点成分 Δm. p (°C) 超解像読み出し可能回数(回)

Pt ₃ Sb	50	5 × 10 ⁵
Mo ₃ Sb ₇	150	1 × 10 ⁶
CoSb ₃	200	2 × 10 ⁶
Cr ₄ Te ₅	≥ 300	≥ 2 × 10 ⁶

この結果より、Δm. p ≥ 150の範囲が好ましいことが分かる。

【0382】【実施例10】実施例7に記載した超解像読み出し膜において、GeSb₂Te₄以外の相変換成分としては、下記D群のうち少なくとも一者、もしくはこれに近い組成あるいは、融点650°C以下の化合物、またはそれに近い組成のもの、あるいはこれらの混合組成や混合組成に近い3元以上の化合物のうちの少なくとも一者で置き換えても同様な結果が得られる。

【0383】<D群> Sn, Pb, Sb, Te, Zn, Cd, Se, In, Ga, S, Tl, Mg, Tl₂Se, TlSe, Tl₂Se₃, Tl₃Te₂, TlTe, InBi, In₂Bi, TeBi, Tl-Se, Tl-

78

*などの凹凸を形成したポリカーボネート基板の代わりに、ポリオレフィン、エポキシ、アクリル樹脂、紫外線硬化樹脂層を表面に形成した化学強化ガラスなどを用いてもよい。

【0377】なお、図13に示した超解像読み出し膜を用いたディスクは片面構造であるが、ポリカーボネート基板11'の代わりに11から15と同じ構造を2つ作製し、接着層6を介して貼り合わせた両面構造としてもよい。

【0378】【実施例8】図1に示したディスクにおいて、超解像読み出し膜の組成を次のように変化させたところ、レーザ光の照射の前後における超解像読み出し膜の消費係数kの変化量△k'が変化した。これらの超解像読み出し膜を備えたディスクに光スポットの直径の約25%の長さの記録マークを形成し、それを10⁵回超解像読み出した後の再生信号のC/Nを比較したところ、以下に示すような結果が得られた。

【0379】

※点成分の融点-相変換成分の融点)による超解像読み出し可能回数の違いを調べた。ここでは相変換成分はGeSb₂Te₄を用いて高融点成分を変化させた。

【0381】

Te, Pb-Sn, Bi-Sn, Se-Te, S-Se, Bi-Ga, Sn-Zn, Ga-Sn, Ga-In, In₃SeTe₂, AgInTe₂, GeSb₄Te₇, Ge₂Sb₂Te₅, GeSb₂Te₄, GeBi₄Te₇, GeBi₂Te₄, Ge₃Bi₂Te₆, Sn₂Sb₆Se₁₁, Sn₂Sb₂Se₅, SnSb₂Te₄, Pb₂Sb₆Te₁₁, CuAsSe₂, Cu₃AsSe₃, CuSbS₂, CuSbSe₂, InSe, Sb₂Se₃, Sb₂Te₃, Bi₂Te₃, SnSb, FeTe, Fe₂Te₃, FeTe₂, ZnSb, Zn₃Sb₂, VTe₂, V₅Te₈, AgIn₂, BiSe, InSb, In₂Te, In₂Te₅, Ba₄Tl, Cd₁₁Nd, Ba₁₃Tl, Cd₆Nd, Ba₂Tl。

【0384】 Cr_4Te_5 以外の高融点成分としては、次の化合物、合金、またはそれに近い組成のもの、あるいはこれらの混合組成や混合組成に近い3元以上の化合物のうちの少なくとも一者で置き換えても同様な結果が得られる。

【0385】(a) 相変化成分の融点が450~650℃の時

下記A群の化合物、あるいは融点800℃以上の化合物。

【0386】<A群> BaPd_2 , BaPd_5 , NdPd , NdPd_3 , NdPd_5 , Nd_7Pt_3 , Nd_3Pt_2 , NdPt , Nd_3Pt_4 , NdPt_2 , NdPt_5 , Bi_2Nd , BiNd , Bi_3Nd_4 , Bi_3Nd_5 , BiNd_2 , Cd_2Nd , CdNd , Mn_2Nd , $\text{Mn}_{23}\text{Nd}_6$, Mn_{12}Nd , Nd_5Sb_3 , Nd_4Sb_3 , NdSb , NdSb_2 , Fe_2Nd , $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$, Cs_3Ge_2 , CsGe , CsGe_4 , Nd_5Si_3 , Nd_5Si_4 , NdSi , Nd_3Si_4 , Nd_2Si_3 , Nd_5Si_9 , Cs_2Te , NdTe_3 , Nd_2Te_5 , NdTe_2 , Nd_4Te_7 , Nd_2Te_3 , Nd_3Te_4 , NdTe , Ce_3Ir , Ce_2Ir , $\text{Ce}_{55}\text{Ir}_{45}$, CeIr_2 , CeIr_3 , Ce_2Ir_7 , CeIr_5 , CaPd , CaPd_2 , CaGe , Ca_2Ge , GeNa_3 , GeNa , CaSi_2 , Ca_2Si , CaSi , Se_2Sr , Se_3Sr_2 , SeSr , GeSr_2 , GeSr , Ge_2Sr , SnSr , Sn_3Sr_5 , SnSr_2 , Ce_2Tl , Ce_5Tl_3 , CeTl_3 , Ce_3Tl_5 , CeTl , BaTl , $\text{Pd}_{13}\text{Tl}_9$, Pd_2Tl , Pd_3Tl , Mg_2Si , Mg_2Ge , BaPd_2 , BaPd_5 , Ce_4Se_7 , Ce_3Se_4 , Ce_2Se_3 , CeSe , Ce_5Ge_3 , Ce_4Ge_3 , Ce_5Ge_4 , CeGe , Ce_3Ge_5 , Ce_5Si_3 , Ce_3Si_2 , Ce_5Si_4 , CeSi , Ce_3Si_5 , CeSi_2 , CeTe_3 , Ce_2Te_5 , CeTe_2 , Ce_4Te_7 , Ce_3Te_4 , CeTe , La_3Se_7 , LaSe_2 , La_4Se_7 , La_2Se_3 , La_3Se_4 , LaSe , GeLa_3 , Ge_3La_5 , Ge_3La_4 , Ge_4La_5 , GeLa , Ge_5La_3 , BaSe_2 , Ba_2Se_3 , BaSe , PdSe , Mo_3Se_4 , MoSe_2 , Ba_2Ge , BaGe_2 , BaGe , Ba_2Te_3 , BaTe , Ge_2Pd_5 , GePd_2 , $\text{Ge}_9\text{Pd}_{25}$, GePd , Ge_3Pt , Ge_3Pt_2 , GePt , Ge_2Pt_3 , GePt_2 , GePt_3 , Pu_3Sn , Pu_5Sn_3 , Pu_5Sn_4 , Pu_8Sn_7 , Pu_7Sn_8 , PuSn_2 , PuSn_3 , Pt_5Te_4 , Pt_4Te_5 , PtTe_2 , GeNi , $\text{Ge}_3\text{Ni}_{15}$, Ge_2Ni_5 , GeNi_3 , $\text{NiTe}_{0.85}$, $\text{NiTe}_{0.775}$, $\text{Ni}_3\pm x\text{Te}_x$, $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$, CrGe , $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_8$, Cr_5Ge_3 , Cr_3Ge , CrSi_2 , Cr_5Si_3 , Cr_3Si , Cr_5Te_8 , Cr_4Te_5 , Cr_3Te_4 , Cr_{1-x}Te , Ge_3Mn_5 , GeM

n_2 , Mn_6Si , Mn_9Si_2 , Mn_3Si , Mn_5Si_2 , Mn_5Si_3 , MnSi , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, Mn_2Sn , $\text{Mn}_{3.25}\text{Sn}$, MnTe , Te_2W , FeGe_2 , Fe_5Ge_3 , Fe_3Ge , Fe_2Si , Fe_5Si_3 , FeSi , FeSi_2 , Ge_2Mo , $\text{Ge}_{41}\text{Mo}_{23}$, $\text{Ge}_{16}\text{Mo}_9$, $\text{Ge}_{23}\text{Mo}_{13}$, Ge_3Mo_5 , GeMo_3 , Mo_3Si , Mo_5Si_3 , MoSi_2 , MoSn , MoSn_2 , Mo_3Te_4 , MoTe_2 , Si_2Ti , SiTi , Si_4Ti_5 , Si_3Ti_5 , SiTi_3 , Sn_5Ti_6 , Sn_3Ti_5 , SnTi_2 , SnTi_3 , CoGe_2 , Co_5Ge_7 , CoGe , Co_5Ge_3 , Co_4Ge , Co_3Te_4 , Ge_7Re_3 , Re_5Si_3 , ReSi , ReSi_2 , Re_2Te .

【0387】(b) 相変化成分の融点が250~450℃の時

前記A群または下記B群の化合物、あるいは融点600℃以上の化合物。

【0388】<B群> Cs_3Ge , Ba_2Tl , GePd_3 , Fe_6Ge_5 , FeTe_2 , Co_5Ge_2 , Nd_3Pd , Cs_3Te_2 , Ce_4Ir , NaPd , Ca_9Pd , Ca_3Pd_2 , Ca_2Ge , Se_3Sr , Ce_3Tl , CeSe_2 , Ce_3Ge , BaSe_3 , GeSe_2 , GeSe , BaTe_2 , GePd_5 , $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$, MnTe_2 , Ge_3W_2 , FeGe , Fe_4Ge_3 , Fe_3Sn , Fe_3Sn_2 , FeSn , CoTe_2 .

【0389】(c) 相変化成分の融点が250℃以下の時

前記A群、B群または下記C群の化合物、あるいは融点400℃以上の化合物。

【0390】<C群> Ba_4Tl , CsTe , Ba_4Tl , Ba_{13}Tl , Cd_{11}Nd , Cd_6Nd , Cs_5Te_4 , Ca_3Pd , Ca_5Pd_2 , Sn_3Sr , Ba_{13}Tl , PdTl_2 , FeSe_2 , FeSe , Cr_2Te_3 , CrTe_3 , FeSn_2 .

【0391】〔実施例11〕超解像読み出し膜において、上記高融点成分と上記相変化成分の組合せでは Cr_4Te_5 と GeSb_2Te_4 のように、それぞれの成分に同じ元素が存在する組み合わせが超解像読み出し特性が良好であった。ただし、同じ元素の量が多すぎると両方の成分の融点の差がでなくなるため、同じ元素の量は成分中の80原子%以下が好ましかった。また、量が少ないとアパーチャー部分における両成分の屈折率が等しくならない場合が多く、30原子%以上が好ましかった。

【0392】〔実施例12〕超解像読み出し膜中の相変化成分として GeSb_2Te_4 を、高融点成分として Cr_4Te_5 を用い、高融点成分含有量(原子%)を変化させてC/Nと超解像読み出し可能回数を調べたところ、次のような結果が得られた。

【0393】

81 高融点成分含有量 (原子%)	82 超解像読み出し可能回数 (回)
5	6×10^5
10	1×10^6
20	2×10^6
≥ 30	$\geq 2 \times 10^6$
高融点成分含有量 (%)	C/N (dB)
≤ 30	≥ 48
40	48
50	46
60	42

この結果より、高融点成分含有量は10～50%の範囲が好ましく、20～40%の範囲がより好ましいことがわかる。

【0394】高融点成分中で酸化物、硫化物、窒化物、炭化物の含有量は高融点成分の50%未満とするのが好ましく、20%未満とするのが特に好ましい。これらの含有量が多いと相変成分との複素屈折率の差を小さくできなかつたり、相変成分中に酸素等が拡散して超解

*像読み出し特性を劣化させたりする問題を生じやすい。
【0395】〔実施例13〕超解像読み出し膜材料により、超解像読み出し膜の融点異なるため、相変成分の組成を変えて最適超解像読み出しパワーを調べたところ、次のようになった。高融点成分としてはCr₄Te₅を用いた。

【0396】

膜中の相変成分の組成 膜の融点 (°C) 超解像読み出しパワー (mW)

Sn ₇₅ Zn ₂₅	250	3
In ₂ Te ₅	450	6
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	650	8

超解像読み出し膜の融点が高い方が、超解像読み出し時のパワーが低くて済み、好ましい。

【0397】〔実施例14〕回転数一定の場合、ディスクの内周と外周では線速異なる。5インチディスクでは、線速は5.7～11.3m/sまで変化するため、これに対応して内周では20nm、外周では40nmになるように超解像読み出し膜厚を変化させたところ、光スポットのうちマスクされない領域の幅が内周ほど小さくなり、内周、外周の両方において、C/N48dBという良好な超解像読み出し特性を得た。また、内周から外周に向かってGeSbTe系のGeSb₂Te₄あるいはGe₂Sb₂Te₅組成からのずれ量を少なくしたところ、外周へいくほど結晶化速度が早くなるため、線速対応が容易になり、内周、外周の両方において、C/N48dBという良好な超解像読み出し特性を得た。

【0398】〔実施例15〕図14に、超解像読み出し用装置の超解像読み出し系のブロック図を示す。超解像読み出し指令42を受けて、光ヘッド50からレーザ照射が行われ、光ディスク51から戻ってきた反射光を再び光ヘッド50で検出する。

【0399】レーザ光として連続光を用いる場合は図の(a)の系統とし、パルス光を用いる場合にはパルス化回路43を組み込んで(b)の系統とする。パルス光の同期はアドレス部、フラグ部検出45を通して行う。

【0400】良好な超解像読み出し特性を得るために、

レーザパワー設定回路47はトラッキング及び自動焦点合わせ用レーザパワーP_tと超解像読み出し用レーザパワーP_rの関係を次式のように保つ。

【0401】 $P_r/P_t \geq 2$

30 また、超解像読み出し用膜の最高温度となる領域でも膜全体が融解しない高融点成分は固相に留まるようにするため、レーザパワー照射時には戻り光の反射光強度分布の乱れを光強度分布解析回路48で検出解析し、乱れの大きさに応じてレーザパワーを調節できる回路をレーザパワー設定回路47に組み込んだ。これにより、超解像読み出し用膜の劣化が起これにくくなった。

【0402】ここで、光強度分布の乱れとは、光強度分布の乱れの時間的変動、すなわち各検出器出力の比の時間的変動のことである。光強度分布の乱れは1次元的、または2次元的に配列した2個以上の検出器が記録媒体面にほぼ平行に配置されたものを用い、各検出器の出力を光強度分布解析回路48に接続して検出した。

40 【0403】超解像読み出し用膜の劣化を防ぐため、超解像読み出しレーザ光をパルス光とした。このとき、レーザスポット径(λ/NA)とアパーチャーのトラック方向の中心部の長さaの比($a:\lambda/NA$)を1/3～1/2にでき、微小マークを持つディスクで、 $0.4\lambda/NA \leq vT$ の範囲ではスポットが30%以上重なるため、パルス化の効果が少なく、 $vT \leq 1.5\lambda/NA$ の範囲ではマークを読み飛ばしてしまうことがわかった。

83

【0404】そこで、マークの超解像読み出しを確実に
行うため、下式を満たすための回路を、図14のパルス
化回路43に組み込んだ。

【0405】 $0.4\lambda/NA \leq vT \leq 1.5\lambda/NA$
 $0.3k \leq x/T \leq 0.5k$

その結果、 C/N 46dBを得ることができた。 k は比
例定数で、図7の構造のディスクにおいてレーザパワー
8mW、線速8m/sの時、 $k=1$ であった。さらに、
下式を満たすと、 C/N が2dB向上した。

【0406】 $0.5\lambda/NA \leq vT \leq 0.9\lambda/NA$ 10
 $0.3k \leq x/T \leq 0.5k$

〔実施例16〕図9は、本発明の超解像読み出し膜を用
いた読み書き可能ディスクの構造断面図の一例を示した
ものである。本実施例では、前記一般式(8)の平均組
成を有する超解像読み出し膜を用いた。

【0407】まず、直径13cm、厚さ1.2mmのポリ
カーボネイト基板を形成した。次に、この基板を複数
のターゲットを備え順次積層膜を形成でき、また、膜厚
の均一性、再現性のよいマグネトロンスパッタリング装
置内に取付け、この上に厚さ125nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀層を形成した。続いて、(Sn₃Zn)₈₀(SnTi₂)₂₀膜を30nm、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀層、(Cr₄Ti₅)₂₀(GeSb₂Ti₄)₈₀* 20

組 成

超解像読み出し可能回数

Sn ₅₅ Zn ₂₀ Ti ₂₅	>2×10 ⁶ 回
Sn ₆₇ Zn ₂₀ Ti ₁₃	2×10 ⁶ 回
Sn ₇₅ Zn ₂₀ Ti ₅	1×10 ⁶ 回
Sn ₈₀ Zn ₂₀	5×10 ⁵ 回

組 成

10⁵ 回超解像読み出し後の再生信号のC/N

Sn ₂₅ Zn ₂₀ Ti ₅₅	44dB
Sn ₃₀ Zn ₂₀ Ti ₅₀	46dB
Sn ₄₀ Zn ₂₀ Ti ₄₀	48dB
Sn ₅₅ Zn ₂₀ Ti ₂₅	50dB

これより、前記一般式(8)における e 、 f の範囲は3
 $0 \leq e \leq 95$ 、 $5 \leq f \leq 50$ が好ましく、 $40 \leq e \leq 8$
 7 、 $13 \leq f \leq 40$ がより好ましいことがわかる。

【0412】さらに、前記の(Sn₃Zn)₈₀(SnTi₂)₂₀よりなる超解像読み出し膜26において、S ※40

Ti含有量

10⁵ 回超解像読み出し後の再生信号のC/N

$g=0$ %	46dB
$g=10$ %	48dB
$g=20$ %	46dB
$g=25$ %	43dB

これより、前記一般式(8)における g の範囲は0≤
≤20が好ましく、0≤ g ≤10がより好ましいことが
わかる。

【0414】また、前記D、D' (前記Dが上記Sn、

84

*膜を30nm形成した。次に(ZnS)₈₀(SiO₂)
20層を20nm、Al-Ti層を100nm、順次積層
した。その後、この上に接着層を介してポリカーボネ
イト基板を貼りあわせた。このディスクは片面のみ使用で
きるが、同じ構造のものを2つ作製し、接着層ではありあ
わせた両面構造としても良い。

【0408】超解像読み出しを行う部分では、レーザパ
ワーを3mWにして、超解像読み出しを行った。このパ
ワーは、超解像読み出し膜の融点により異なる。超解像
読み出し部分を通り過ぎれば、レーザパワーを1mWに
下げてトラッキング及び自動焦点合わせを続けた。な
お、超解像読み出し中もトラッキング及び自動焦点合わ
せは継続される。

【0409】超解像読み出し後、超解像読み出し膜は再
び結晶化するため、結晶化は不要であった。

【0410】〔実施例17〕前記実施例16の図9に示
した(Sn₃Zn)₈₀(SnTi₂)₂₀よりなる超解像
読み出し膜において、Znの含有量を一定に保ちながら
SnとTiの含有量を変化させたと、超解像読み出し
可能回数及び10⁵ 回超解像読み出し後の再生信号のC
/Nは、次のように変化した。

【0411】

※n、Zn、Tiの含有量を一定に保ちながらTiを添加
し、その含有量を次のように変化させた場合、10⁵ 回
超解像読み出し後の再生信号のC/Nは、次のように変
化した。

【0413】

50 ZNのようにD、D' 2元素の場合)、E、Fの組合せ
において、D-E、E-F、D'-Eの組合せからでき
る高融点成分が共晶点をもたないか、共晶点をもってい
てもD、D'-D'の融点より150℃以上融点が高いの

が好ましかった。

【0415】〔実施例18〕前記実施例16のSn-Zn-Tiよりなる超解像読み出し膜を、前記一般式(8)で表される平均組成の材料、Pb-Se, Pb-Ce, Pb-La, Pb-Pt, Pb-Si, Sn-Sb, Sn-Se, Sn-Co, Sn-Cu, Sn-Ni, Sn-Pt, Bi-Te, Bi-Se, Bi-Ce, Bi-Cu, Bi-Cd, Bi-Pt, Zn-Ni, Zn-Pt, Zn-La, Zn-Ce, Ga-Cr, Ga-Cu, Ga-Ni, Ga-La, Ga-Pt, Ga-Ce, In-Se, In-Sb, In-Te, In-As, In-Mn, In-Ni, In-Ag, Pb-Sn-Se, Pb-Sn-Ce, Pb-Sn-La, Pb-Sn-Pt, Pb-Sn-Si, Pb-Sn-Sb, Pb-Sn-Co, Pb-Sn-Cu, Pb-Sn-Ni, Sn-Bi-Sb, Sn-Bi-Se, Sn-Bi-Co, Sn-Bi-Cu, Sn-Bi-Ni, Sn-Bi-Pt, Sn-Bi-Te, Sn-Bi-Ce, Sn-Bi-Cd, Zn-Sn-Sb, Zn-Sn-Se, Zn-Sn-Co, Zn-Sn-Cu, Zn-Sn-Ni, Zn-Sn-Pt, Zn-Sn-Ni, Zn-Sn-La, Zn-Sn-Ce, Sn-Ga-Sb, Sn-Ga-Se, Sn-Ga-Co, Sb-Ga-Cu, Sn-Ga-Ni, Sn-Ga-Pt, Sn-Ga-Cr, Sn-Ga-La, Sn-Ga-Ce, Bi-Ga-Te, Bi-Ga-Se, Bi-Ga-Cu, Bi-Ga-Cd, Bi-Ga-Pt, Bi-Ga-Cr, Bi-Ga-Ni, Bi-Ga-La, Bi-Ga-Ce, In-Ga-Cr, In-Ga-Cu, In-Ga-Ni, In-Ga-La, In-Ga-Pt, In-Ga-Ce, In-Ga-Se, In-Ga-Sb, In-Ga-Te, In-Ga-As, In-Ga-Mn, In-Ga-Ag, In-Bi-Te, In-Bi-Se, In-Bi-Cu, In-Bi-Cd, In-Bi-Pt, In-Bi-Sb, In-Bi-As, In-Bi-Mn, In-Bi-Ni, In-Bi-Ag, In-Bi-Ce, などに変更しても同様の結果が得られた。

【0416】〔実施例19〕前記実施例16の(Sn₃Zn)₈₀(SnTi₂)₂₀よりなる超解像読み出し膜を、前記一般式(11)で表される平均組成の材料、例えばSe₅₁In₄₀Cr₉(高融点成分Cr₃Se₄;、相変化成分InSe)などに変更しても同様の結果が得られる。ただし、読み出し可能回数が 2×10^6 回以上、 10^5 回超解像読み出し後の再生信号のC/Nが46dB以上となる前記一般式(11)中のp, q, r, sの範囲は、 $40 \leq p \leq 95$ 、 $0 \leq q \leq 55$ 、 $5 \leq r \leq 50$ 、 $0 \leq s \leq 20$ であった。C/Nが48dB以上となるより好ましい範囲は、 $50 \leq p \leq 80$ 、 $0 \leq q \leq 40$ 、 $10 \leq r \leq 40$ 、 $0 \leq s \leq 10$ であった。また、こ

の組成は、相変化記録膜28としても使用できた。超解像読み出し膜を用いない記録媒体の相変化記録膜としても使用できる。

【0417】〔実施例20〕前記実施例19のSe-In-Crよりなる超解像読み出し膜を、前記一般式(2)で表される平均組成の材料、Se-In-Si, Se-In-Ag, Se-In-Al, Se-In-Ba, Se-In-Ca, Se-In-Cd, Se-In-Co, Se-In-Cu, Se-In-Mg, Se-In-Mn, Se-In-Mo, Se-In-Ni, Se-In-Pd, Se-In-Pt, Se-In-Ta, Se-In-Ti, Se-In-V, Se-In-W, Se-In-Y, Se-In-Pb, Se-Sb-Si, Se-Sb-Ag, Se-Sb-Al, Se-Sb-Ba, Se-Sb-Ca, Se-Sb-Cd, Se-Sb-Co, Se-Sb-Cr, Se-Sb-Cu, Se-Sb-Mg, Se-Sb-Mn, Se-Sb-Mo, Se-Sb-Ni, Se-Sb-Pd, Se-Sb-Pt, Se-Sb-Ta, Se-Sb-Ti, Se-Sb-V, Se-Sb-W, Se-Sb-Y, Se-Sb-Pb, Se-Bi-Si, Se-Bi-Ag, Se-Bi-Al, Se-Bi-Ba, Se-Bi-Ca, Se-Bi-Cd, Se-Bi-Co, Se-Bi-Cr, Se-Bi-Cu, Se-Bi-Mg, Se-Bi-Mn, Se-Bi-Mo, Se-Bi-Ni, Se-Bi-Pd, Se-Bi-Pt, Se-Bi-Ta, Se-Bi-Ti, Se-Bi-V, Se-Bi-W, Se-Bi-Y, Se-Bi-Pb, Se-Te-Si, Se-Te-Ag, Se-Te-Al, Se-Te-Ba, Se-Te-Ca, Se-Te-Cd, Se-Te-Co, Se-Te-Cr, Se-Te-Cu, Se-Te-Mg, Se-Te-Mn, Se-Te-Mo, Se-Te-Ni, Se-Te-Pd, Se-Te-Pt, Se-Te-Ta, Se-Te-Ti, Se-Te-V, Se-Te-W, Se-Te-Y, Se-Te-Pb, Se-Au-Si, Se-Au-Ag, Se-Au-Al, Se-Au-Ba, Se-Au-Ca, Se-Au-Cd, Se-Au-Co, Se-Au-Cr, Se-Au-Cu, Se-Au-Mg, Se-Au-Mn, Se-Au-Mo, Se-Au-Ni, Se-Au-Pd, Se-Au-Pt, Se-Au-Ta, Se-Au-Ti, Se-Au-V, Se-Au-W, Se-Au-Y, Se-Au-Pb, Se-B-Si, Se-B-Ag, Se-B-Al, Se-B-Ba, Se-B-Ca, Se-B-Cd, Se-B-Co, Se-B-Cr, Se-B-Cu, Se-B-Mg, Se-B-Mn, Se-B-Mo, Se-B-Ni, Se-B-Pd, Se-B-Pt, Se-B-Ta, Se-B-Ti, Se-B-V, Se-B-W, Se-B-Y, Se-B-Pb, Se-Cs-Si, Se-Cs-Ag, S

e-Cs-Al, Se-Cs-Ba, Se-Cs-Ca, Se-Cs-Cd, Se-Cs-Co, Se-Cs-Cr, Se-Cs-Cu, Se-Cs-Mg, Se-Cs-Mn, Se-Cs-Mo, Se-Cs-Ni, Se-Cs-Pd, Se-Cs-Pt, Se-Cs-Ta, Se-Cs-Ti, Se-Cs-V, Se-Cs-W, Se-Cs-Y, Se-Cs-Pb, Se-Sn-Si, Se-Sn-Ag, Se-Sn-Al, Se-Sn-Ba, Se-Sn-Ca, Se-Sn-Cd, Se-Sn-Co, Se-Sn-Cr, Se-Sn-Cu, Se-Sn-Mg, Se-Sn-Mn, Se-Sn-Mo, Se-Sn-Ni, Se-Sn-Pd, Se-Sn-Pt, Se-Sn-Ta, Se-Sn-Ti, Se-Sn-V, Se-Sn-W, Se-Sn-Y, Se-Sn-Pb, Se-Tl-Si, Se-Tl-Ag, Se-Tl-Al, Se-Tl-Ba, Se-Tl-Ca, Se-Tl-Cd, Se-Tl-Co, Se-Tl-Cr, Se-Tl-Cu, Se-Tl-Mg, Se-Tl-Mn, Se-Tl-Mo, Se-Tl-Ni, Se-Tl-Pd, Se-Tl-Pt, Se-Tl-Ta, Se-Tl-Ti, Se-Tl-V, Se-Tl-W, Se-Tl-Y, Se-Tl-Pb, Se-S-Si, Se-S-Ag, Se-S-Al, Se-S-Ba, Se-S-Ca, Se-S-Cd, Se-S-Co, Se-S-Cr, Se-S-Cu, Se-S-Mg, Se-S-Mn, Se-S-Mo, Se-S-Ni, Se-S-Pd, Se-S-Pt, Se-S-Ta, Se-S-Ti, Se-S-V, Se-S-W, Se-S-Y, Se-S-Pb, Se-Ge-Si, Se-Ge-Ag, Se-Ge-Al, Se-Ge-Ba, Se-Ge-Ca, Se-Ge-Cd, Se-Ge-Co, Se-Ge-Cr, Se-Ge-Cu, Se-Ge-Mg, Se-Ge-Mn, Se-Ge-Mo, Se-Ge-Ni, Se-Ge-Pd, Se-Ge-Pt, Se-Ge-Ta, Se-Ge-Ti, Se-Ge-V, Se-Ge-W, Se-Ge-Y, Se-Ge-Pb, Se-Fe-Si, Se-Fe-Ag, Se-Fe-Al, Se-Fe-Ba, Se-Fe-Ca, Se-Fe-Cd, Se-Fe-Co, Se-Fe-Cr, Se-Fe-Cu, Se-Fe-Mg, Se-Fe-Mn, Se-Fe-Mo, Se-Fe-Ni, Se-Fe-Pd, Se-Fe-Pt, Se-Fe-Ta, Se-Fe-Ti, Se-Fe-V, Se-Fe-W, Se-Fe-Y, Se-Fe-Pb, Se-Zn-Si, Se-Zn-Ag, Se-Zn-Al, Se-Zn-Ba, Se-Zn-Ca, Se-Zn-Cd, Se-Zn-Co, Se-Zn-Cr, Se-Zn-Cu, Se-Zn-Mg, Se-Zn-Mn, Se-Zn-Mo, Se-Zn-Ni, Se-Zn-Pd, Se-Zn-Pt, Se-Zn-Ta, Se-Zn-Ti, Se-Zn-V, Se-Zn-W, S

e-Zn-Y, Se-Zn-Pb, などに変更しても同様の結果が得られた。

【0418】〔実施例21〕図7は、基板の表面に凹凸のビットで情報が刻まれた再生専用のディスク状情報記録媒体の断面を示す。

【0419】このディスク状媒体は、基板の表面にビットが形成されていること、および記録層をマスク層13, 13'として用いた点が、実施例1のディスク状媒体と異なっているのみであり、他の構成は同じである。

【0420】すなわち、表面に情報ビットを有するポリカーボネート基板11, 11'の上に、膜厚約125nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる保護層12, 12'がそれぞれ形成され、保護層12, 12'の上には順に、平均膜厚3nmの島状のAg₂Te膜(図示せず)と、膜厚約30nmの(Ag₂Te)₃₀(Se₈₀-Te₂₀)₇₀すなわちAg₂₀Te₂₄Se₅₆の組成のマスク層13, 13'と、膜厚約25nmの(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる中間層14, 14'と、膜厚80nmのAl₉₇Ti₃膜よりなる反射層15, 15'が、それぞれ形成されている。反射層15, 15'同士は、塩化ビニル・酢酸ビニル系ホットメルト接着剤層16によって貼り合わされている。読み出し用のレーザ光は、基板側から入射される。マスク層13, 13'の中には、実施例1と同様の形態(図1参照)で高融点成分Ag₂Teが析出しており、その残成分(図1における相変化成分3aに相当するもの)は(Se₈₀-Te₂₀)である。

【0421】(高融点成分の他の例)マスク層13, 13'中に析出した高融点成分としては、Ag₂Te以外に、実施例1および3で述べたものを用いることができる。島状のAg₂Te膜の形成は省略してもよい。

【0422】(高融点成分析出後の残成分の他の例)高融点成分以外の残成分であるSe₈₀-Te₂₀の一部または全部をSn, Pb, Sb, Bi, Te, Zn, Cd, Se, In, Ga, S, Tl, Mg, Tl₂Se, TlSe, Tl₂Se₃, Tl₃Te₂, TlTe, InBi, In₂Bi, TeBi, Tl-Se, Tl-Te, Pb-Sn, Bi-Sn, Se-Te, S-Se, Bi-Ga, Sn-Zn, Ga-Sn, Ga-In, In₃SeTe₂, AgInTe₂, GeSb₄Te₇, Ge₂Sb₂Te₅, GeSb₂Te₄, GeB₄Te₇, GeBi₂Te₄, Ge₃Bi₂Te₆, Sn₂Sb₆Se₁₁, Sn₂Sb₂Se₅, SnSb₂Te₄, Pb₂Sb₆Te₁₁, CuAsSe₂, Cu₃AsSe₃, CuSbS₂, CuSbSe₂, InSe, Sb₂Se₃, Sb₂Te₃, Bi₂Te₃, SnSb, FeTe, Fe₂Te₃, FeTe₂, ZnSb, Zn₃Sb₂, VT₂, V₅Te₈, AgIn₂, BiSe, InSb, In₂Te, In₂Te₅のうちの少なくとも一者を主成分とする材料、あるいはそれに近い組成の材料で置き換えても、近い特性が得られる。

【0423】この残成分は、融点が650°C以下である金属、化合物または合金が好ましい。

【0424】また、超解像読みだしにおいて、各層の膜厚を変えれば、図14とは逆に光スポット内の斜線部以外の領域だけをマスクすることもできる。

【0425】残成分の融点が250°C以下の場合、高融点成分の融点は450°C以上であれば、これに近い*

10⁵回読み出し後の再生信号のC/N

$\Delta k' = 5\%$	37 dB
$\Delta k' = 10\%$	42 dB
$\Delta k' = 20\%$	46 dB
$\Delta k' = 30\%$	48 dB

この結果より、20% $\leq \Delta k'$ の範囲が好ましいことが分かった。

【0428】高融点成分の析出後の残成分の融点(m. p.)が変化した場合、10⁵回読み出し後の再生信号のC/Nは、次のように変化した。

【0429】

10⁵回読み出しの後の再生信号のC/N

m. p. = 100°C	49 dB
m. p. = 250°C	48 dB
m. p. = 400°C	47 dB
m. p. = 650°C	46 dB
m. p. = 700°C	40 dB
m. p. = 750°C	33 dB

この結果より、高融点成分析出後の残成分の融点は、650°C以下が好ましく、250°C以下がより好ましいことが分かった。

【0430】〔実施例22〕図9は、実施例1の相変化型の情報記録媒体に実施例4と同様のマスク層を設けることによって、情報の再生時に「超解像効果」を利用できるようにした情報記録媒体の一例である。

【0431】このディスク状媒体は、記録膜の構成が異なる以外は実施例1の情報記録媒体と同じ構成を持つ。すなわち、実施例1と同様のポリカーボネート基板1, 1'の上に、(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる保護層2, 2'がそれぞれ形成され、保護層2, 2'の上には順に、記録膜3, 3'と(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜よりなる中間層4, 4'とAl₉₇Ti₃膜よりなる反射層5, 5'とが、それぞれ形成されている。反射層5, 5'同士は、接着剤層6によって貼り合わされている。

【0432】記録膜3'は、基板1'側から順に配置されたマスク層、誘電体層および記録層から構成されている。記録膜3も記録膜3'と同じ構成である。

【0433】マスク層は、実施例21と同じ((Ag₂Te)₃₀(Se₈₀-Te₂₀)₇₀すなわちAg₂₀Te₂₄Se₅₆の組成を持ち、実施例21と同じマスク機能を有している。誘電体層は(ZnS)₈₀(SiO₂)₂₀膜により形成されている。記録層としては、実施例1の記録膜

*特性が得られる。

【0426】光スポット31の直径の約25%の長さの記録マークが形成されている場合、レーザ光の照射の前後におけるマスク層13, 13'の消費係数kの変化量 $\Delta k'$ が変化すると、10⁵回読み出し後の再生信号のC/Nは、次のように変化した。

【0427】

10⁵回読み出し後の再生信号のC/N

37 dB
42 dB
46 dB
48 dB

3, 3'と同じものの他、任意の相変化型の記録層を使用できる。

【0434】長さ0.4 μ mの記録マークを0.8 μ m周期で形成した場合、得られた再生信号のC/Nは46 dB以上、消去比は25 dB以上であった。

【0435】このマスク層は、この発明の情報記録用薄膜以外の従来の相変化によって記録を行な情報記録媒体や、光磁気ディスクなどの相変化以外の記録原理による情報記録媒体においても同様な効果を持つ。

【0436】この実施例で述べていない点については、実施例1と同様である。

【0437】〔実施例23〕この実施例のディスク状情報記録媒体は、図示していないが、実施例1の図3に示したのとはほぼ同じ構成であり、実施例1のA1-Ti反射層1, 1'に代えて、記録膜3, 3'のような高融点成分を含む層を反射層として用いている点のみが異なる。

【0438】反射層中の高融点成分については、実施例1と同様である。

【0439】反射層中の高融点成分が析出した後の残成分については、融点が650°C以下である金属、化合物または合金が好ましく、且つ、複素屈折率の実数部nまたは虚数部(消費係数)kがレーザ光の照射によって20%以上変化し、また実数部nおよび虚数部kが高いときに反射率Rが60%以上となるのが好ましい。

【0440】反射層として、膜厚80 nmの(LaBi)₃₀Bi₇₀層を用いた場合、読み出し時の超解像効果が得られ、長さ0.4 μ mの記録マークを0.8 μ m周期で書いた場合、得られた再生信号のC/Nは46 dB以上、消去比は25 dB以上であった。なお、(LaBi)₃₀Bi₇₀層では、高融点成分はLaBiであり、相変化成分はBiである。

【0441】超解像効果が得られる原理は、次の通りである。図8に示すように、光スポット31内の高温領域35では、反射層中の少なくとも相変化成分Biが融解して、複素屈折率の実数部nまたは虚数部kの少なくとも一方が低下するため、図8のマスクとして働く範囲33での反射光が弱くなる。このため、範囲33からの反

射光は、記録膜に対して読み取りのための十分なコントラストを提供できなくなる。

【0442】一方、結晶化した固体状態の低温領域では、高温領域に比べて複素屈折率の実数部 n または虚数部 k の少なくとも一方が大きいので、読み取りのための十分なコントラストを提供できる。

【0443】その結果、検出範囲 34 が図 8 のような日月形になり、光スポット 31 の直径以下の周期で高密度記録された記録マーク 32 を確実に読み出すことが可能となる。

【0444】各層の膜厚を変えれば、検出範囲 34 の大きさを変えることもできる。

【0445】(残成分の他の例) 高融点成分 $LaBi$ の残成分である Bi の一部または全部を Sn , Pb , Sb , Te , Zn , Cd , Se , In , Ga , S , Tl , Mg , Tl_2Se , $TlSe$, Tl_2Se_3 , Tl_3Te_2 , $TlTe$, $InBi$, In_2Bi , $TeBi$, $Tl-Se$, $Tl-Te$, $Pb-Sn$, $Bi-Sn$, $Se-Te$, $S-Se$, $Bi-Ga$, $Sn-Zn$, $Ga-Sn$, $Ga-In$, In_3SeTe_2 , $AgInTe_2$, $GeSb_4Te_7$, $Ge_2Sb_2Te_5$, $GeSb_2Te_4$, $GeBi_4Te_7$, $GeBi_2Te_4$, $Ge_3Bi_2Te_6$, $Sn_2Sb_6Se_{11}$, $Sn_2Sb_2Se_5$, $SnSb_2Te_4$, $Pb_2Sb_6Te_{11}$, $CuAsSe_2$, Cu_3AsSe_3 , $CuSbS_2$, $CuSbSe_2$, $InSe$, Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , $SnSb$, $FeTe$, Fe_2Te_3 , $FeTe_2$, $ZnSb$, Zn_3Sb_2 , VTe_2 , V_5Te_8 , $AgIn_2$, $BiSe$, $InSb$, In_2Te , In_2Te_5 , などのうちの少なくとも一つを主成分とする材料で置き換えても、近い特性が得られる。

【0446】残成分の融点が $350^\circ C$ 以下の場合、高融点化合物の融点は $450^\circ C$ 以上であれば、前記の場合に近い特性が得られる。

【0447】(その他) この実施例の反射層は、本発明の記録用薄膜を用いない従来の相変化によって記録を行なう光記録媒体や、光磁気記録媒体などの他の記録原理による媒体にも適用可能である。

【0448】ここで述べていない事項については、実施例 1 と同様である。

【0449】

【発明の効果】以上説明したように、この発明の情報記録用薄膜および情報記録媒体によれば、良好な記録・再生特性を保持しながら、従来より多数回の書き換えが可能となる。

【0450】この発明の情報記録用薄膜の製造方法によれば、この発明の情報記録用薄膜および情報記録媒体が

容易に得られる。

【0451】以上説明したように、本発明によれば、多数回の超解像読み出しが可能であり、超解像読み出し特性がよい超解像読み出し用薄膜、情報記録媒体及び超解像読み出し装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】この発明の情報記録媒体の実施例の記録用薄膜の部分断面図で、(a) は粒状の高融点成分が析出したもの、(b) は柱状の高融点成分が析出したもの、

10 (c) は多孔質の高融点成分が析出したものを示す。

【図 2】この発明の情報記録媒体の実施例の部分断面図で、(a) は (b) の D-D 線に沿った断面図、(b) はその情報記録媒体の部分断面図である。

【図 3】この発明の情報記録媒体の実施例の全体断面図である。

【図 4】記録用薄膜中に析出した高融点成分の寸法の測定法を説明する部分断面図で、(a) は粒状の高融点成分について、(b) (c) は柱状の高融点成分について示している。

20 【図 5】この発明の情報記録媒体の実施例を示す、図 2 (a) と同様の部分断面図である。

【図 6】この発明の情報記録用薄膜の記録層の実施例の三角相図である。

【図 7】この発明の情報記録媒体の他の実施例の全体断面図である。

【図 8】超解像効果の原理を説明するための図である。

【図 9】この発明の情報記録媒体のさらに他の実施例の全体断面図である。

【図 10】この発明の情報記録用薄膜の記録層の実施例 4 の三角相図である。

【図 11】この発明の情報記録用薄膜の記録層の実施例 5 の三角相図である。

【図 12】本発明による超解像読み出しディスクの断面構造の一例を示す図。

【図 13】超解像読み出し膜の膜厚と反射率の関係を示す図。

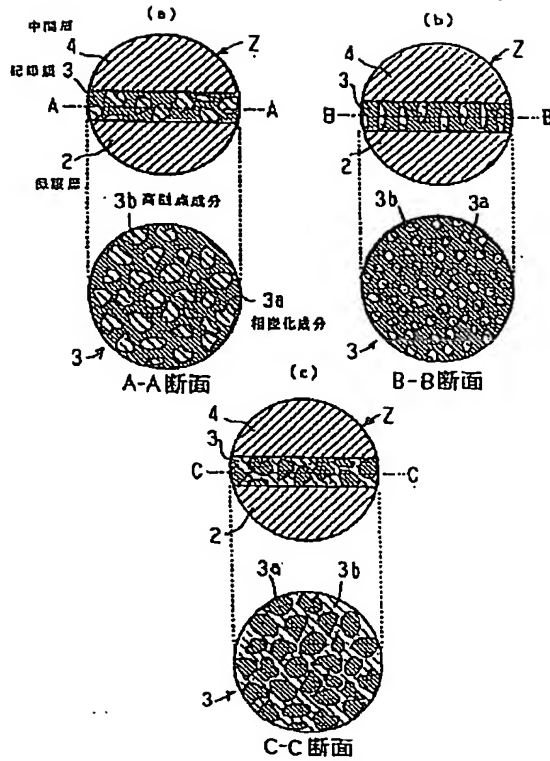
【図 14】超解像読み出し装置のブロック図。

【符号の説明】

1, 1' …基板、2, 2' …保護層、3, 3' …記録膜、3a …相変化成分、3b …高融点成分、4, 4' …中間層、5, 5' …反射層、6 …接着剤層、11, 11' …基板、12, 12' …保護層、13, 13' …記録膜、14, 14' …中間層、15, 15' …反射層、16 …接着剤層、32a, 32b …記録マーク、33 …マスクとして働く範囲、34 …検出範囲、35 …高温領域。

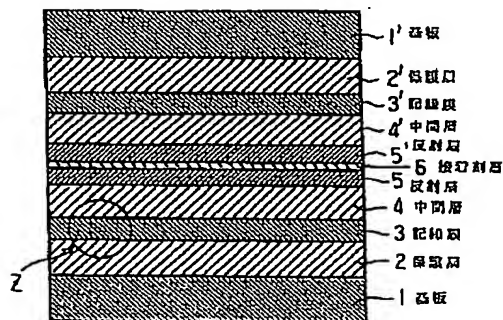
【図1】

図 1



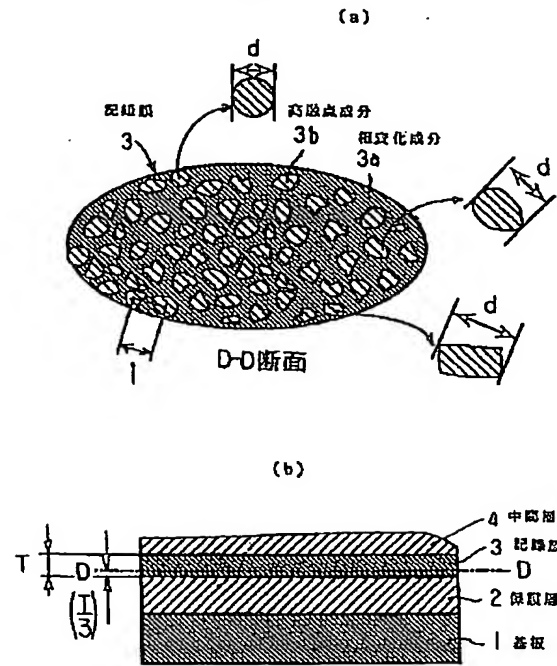
【図3】

図 3



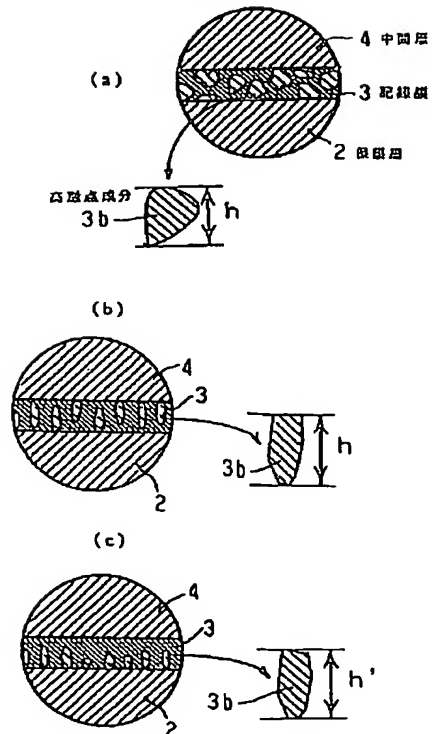
【図2】

図 2

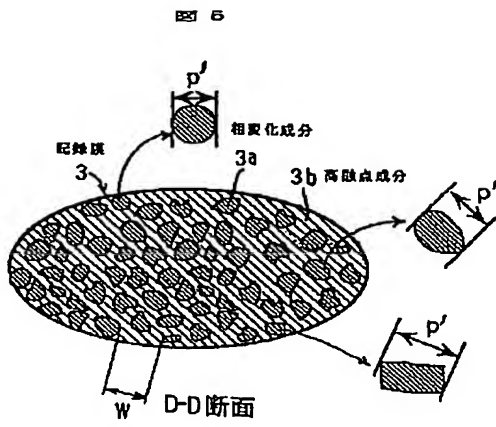


【図4】

図 4

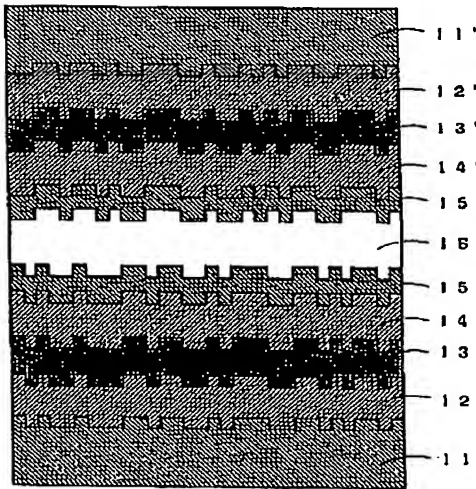


【図5】



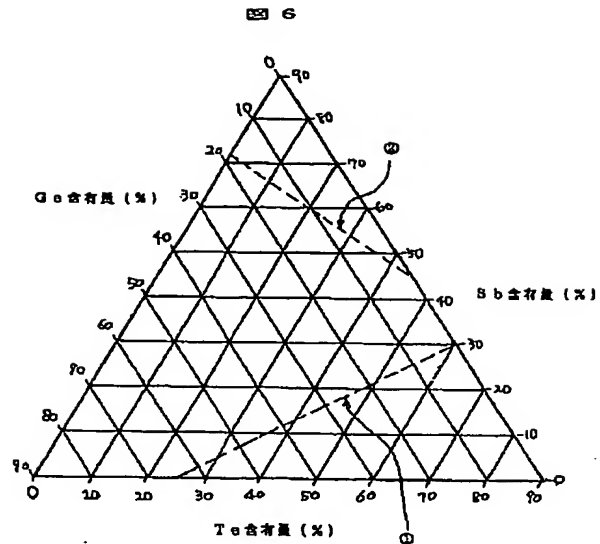
【図7】

図 7



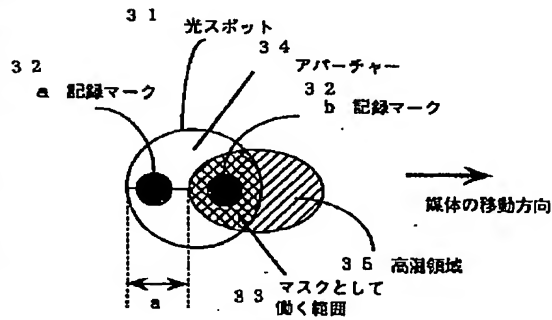
- 11, 11' : 基板
12, 12' : 保護層
13, 13' : マスク層
14, 14' : 中間層
15, 15' : 反射層
16 : 接着剤層

【図6】



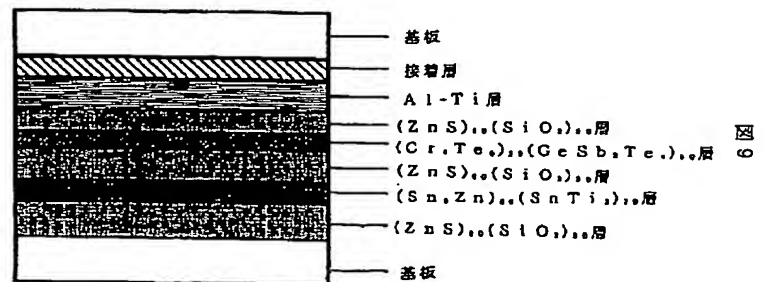
【図8】

図 8

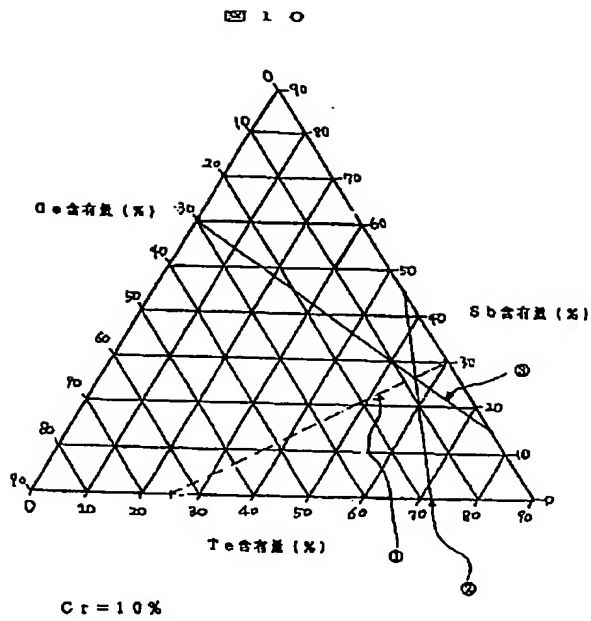


超解像読みだしの原理図

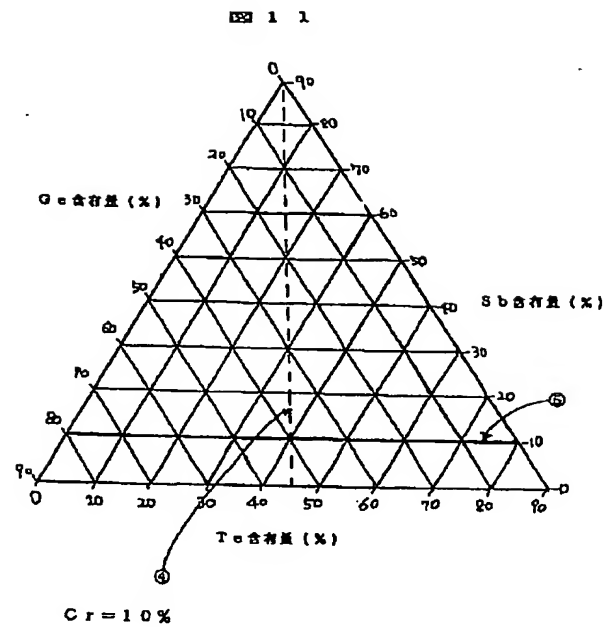
【図9】



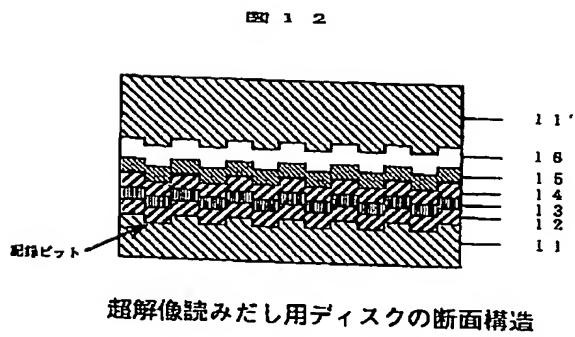
【図10】



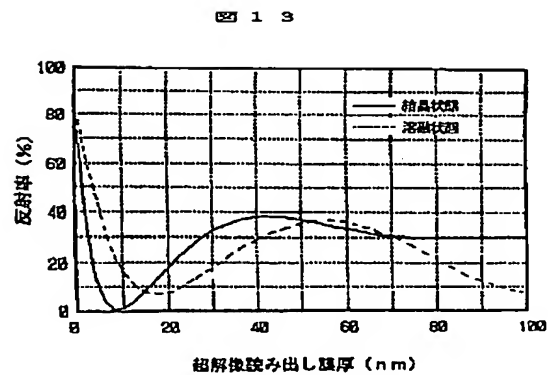
【図11】



【図12】

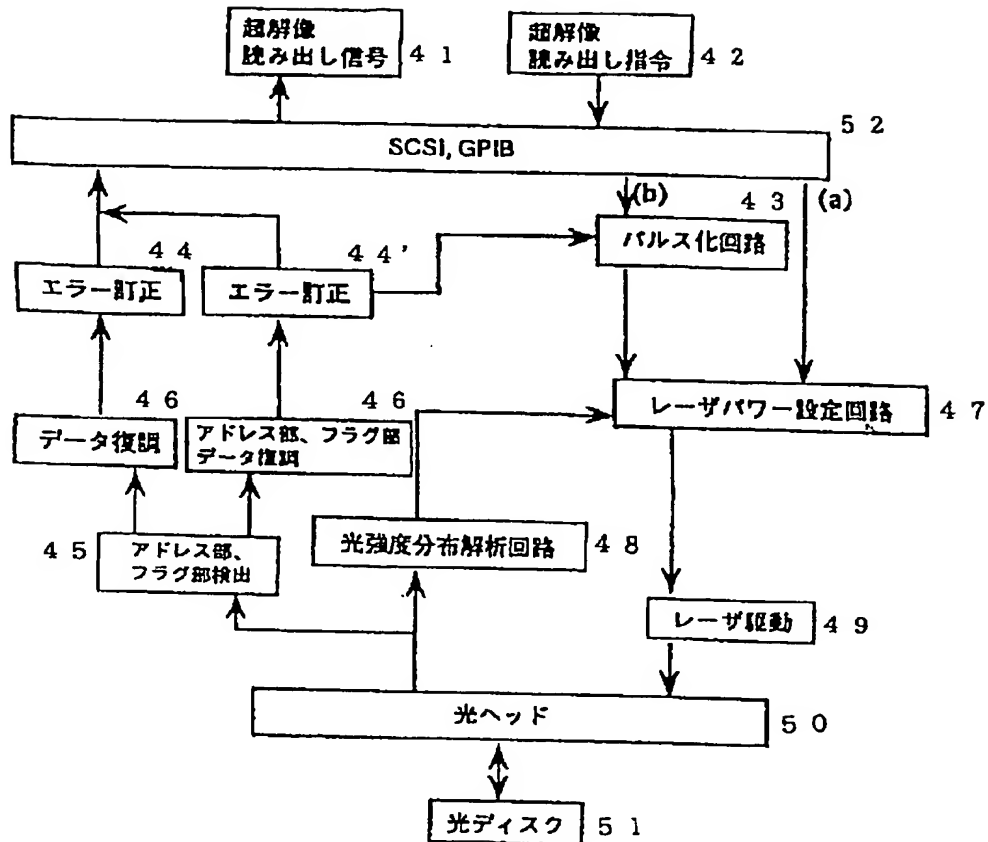


【図13】



【図14】

図 1 4



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G 1 1 B 7/26

識別記号

5 3 1

庁内整理番号

7215-5D

F I

技術表示箇所